SÉRIE : B
N° d'ORDRE : 127
N° de SÉRIE : 73

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain GORGUES

Contribution à l'étude des aldéhydes et des acides polyacétyléniques conjugués. Acidolyse des acétals par l'acide formique.

Soutenue le 23 Février 1971 devant la commission d'examen

MM. E. LEVAS		*Président*
P. CADIOT	}	*Examinateurs*
R. CARRIÉ		
R. DABARD		

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552709_0036

SÉRIE : B
N° d'ORDRE : 127
N° de SÉRIE : 73

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain GORGUES

Contribution à l'étude des aldéhydes et des acides polyacétyléniques conjugués. Acidolyse des acétals par l'acide formique.

Soutenue le 23 Février 1971 devant la commission d'examen

MM. E. LEVAS		*Président*
P. CADIOT	}	*Examinateurs*
R. CARRIÉ	}	
R. DABARD	}	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.

Professeurs Honoraires

M. ANTOINE L.
M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIER R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
M. MAGNE F.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Conseiller Administratif des Services Universitaires

M. R. BOURDIGUEL

A mon Maître

Monsieur le Professeur E. LEVAS

Respectueux hommage de ma sincère gratitude

"... utile dulci."

Horace

A mes parents

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique C de la Faculté des Sciences de Rennes, sous la direction de Monsieur le Professeur LEVAS.

Mon Maître a déployé à mon égard une inlassable activité et ne m'a jamais ménagé ses conseils, suggestions, critiques et encouragements; je veux le remercier pour la formation qu'il m'a donnée puis l'assurer de ma très sincère reconnaissance et de mon total dévouement.

Que Madame LEVAS, Chargée de Recherches au C.N.R.S., veuille bien accepter mes sincères remerciements pour sa précieuse collaboration.

Je prie Monsieur le Professeur CADIOT, Directeur de l'E.N.S.C.P., qui a bien voulu accepter de faire partie du Jury, de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je prie Messieurs les Professeurs CARRIÉ et DABARD de bien vouloir trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'accueil sympathique qu'ils m'ont toujours réservé.

Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs JAZ, expert de l'UNESCO, et OUABDESSELAM, Directeur de l'E.N.P.A., qui ont favorisémes conditions de travail à Alger ainsi que toutes les personnes qui, par leur bienveillance ou leur amitié, ont contribué à rendre fructueux et agréable mon séjour algérien.

C. FAYAT a bien voulu me faire profiter de son expérience en I.R. lors d'une détermination de résonance de Fermi; je l'en remercie.

Que toutes les personnes qui, directement ou indirectement, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail soient remerciées.

Je tiens enfin à exprimer ma sympathie et à remercier pour les services rendus le personnel du laboratoire, notamment M. LE CORRE, F. POCHAT, C. RAULET et mon ami A. LE COQ.

INTRODUCTION

La chimie des composés polyacétyléniques conjugués $R-(C\equiv C)_n-R'$ a connu un grand développement au cours des vingt dernières années. Cet essor est dû, d'une part à la mise en évidence de nombreux dérivés de ce type dans des substances naturelles du règne végétal, d'autre part aux améliorations apportées dans les procédés de couplages des composés acétyléniques, en particulier, par CADIOT et CHODKIEWICZ (1) :

$$R-(C\equiv C)_n-H + Br-(C\equiv C)_m-R' \xrightarrow[EtNH_2]{Cu^+} R-(C\equiv C)_{n+m}-R'$$

Il est toutefois remarquable de constater qu'on ne trouve décrit dans la littérature qu'un nombre fort restreint d'aldéhydes polyacétyléniques conjugués de formule $R-(C\equiv C)_n-CHO$; il convient à ce propos de signaler dès maintenant que l'aldéhyde propiolique ne se prête pas au couplage avec des bromo-1 alcynes (2).

Ayant préparé au cours d'une étude de polyhalogénoacroléines les acétals iodo et bromopropargyliques, nous avons pensé que ces deux halogéno-1 alcynes pouvaient ouvrir une voie d'accès commode aux acétals polyacétyléniques conjugués (et donc aux aldéhydes) en les opposant, dans les conditions de la réaction de CADIOT-CHODKIEWICZ, à des acétyléniques vrais :

$$R-(C\equiv C)_n-H + X-C\equiv C-CH(OEt)_2 \xrightarrow[EtNH_2]{Cu^+} R-(C\equiv C)_{n+1}-CH(OEt)_2$$

L'obtention de l'acétal diacétylénique attendu dans le cas de n=1 et $R=C_6H_5$, nous a amené à étudier pour comparaison la réaction de couplage "inverse"

$$R-(C\equiv C)_n-Br + H-C\equiv C-CH(OEt)_2 \longrightarrow R-(C\equiv C)_{n+1}-CH(OEt)_2$$

et à préparer une série d'acétals di- ou triacétyléniques.

Le passage de ces acétals fragiles aux aldéhydes correspondants pouvait a priori présenter quelques difficultés ; nous avons trouvé qu'il était réalisé de façon pratiquement quantitative par simple dissolution dans l'acide

formique commercial ; ce résultat nous a conduit à éprouver le caractère général de la méthode par une étude de l'acidolyse d'acétals variés qui fera l'objet du dernier chapitre de ce mémoire.

Les aldéhydes $R-(C\equiv C)_n-CHO$ se sont révélés peu stables. L'étude de leur décomposition nous a permis de mettre en évidence une curieuse réaction de duplication avec dégagement d'oxyde de carbone et obtention d'aldéhydes poly-insaturés d'un type nouveau

$$R-(C\equiv C)_{n-1}-CH=C(CHO)-(C\equiv C)_n-R.$$

Signalons enfin que l'étude des acides dérivés des aldéhydes diacétyléniques nous a amené à constater la facile cyclisation de certains d'entre eux en hydroxypyrones sous l'action de l'acide sulfurique concentré.

CHAPITRE I

SYNTHESE D'ACETALS POLYACETYLENIQUES CONJUGUES

$R-(C\equiv C)_n-CH(OEt)_2$

Comme nous l'avons précédemment indiqué, très peu d'aldéhydes $R-(C\equiv C)_n-CHO$ étaient décrits lorsque nous avons entrepris cette étude ; par contre, quelques acétals correspondants avaient pu être préparés par des procédés faisant généralement appel à une réaction magnésienne :

- Le plus fréquent consiste à faire réagir l'orthoformiate d'éthyle sur un magnésien acétylénique (3,4) :

$$R-(C\equiv C)_n-MgBr + HC(OEt)_3 \longrightarrow R-(C\equiv C)_n-CH(OEt)_2$$

mais il nécessite la préparation préalable de $R-(C\equiv C)_n-H$ dont la stabilité dépend de la nature de R et de la valeur de n.

- J. NORMANT (5) a décrit le couplage entre un magnésien acétylénique et l'acétal chloropropargylique, au sein du tétrahydrofuranne et en présence de chlorure cuivreux ou de cobalt comme catalyseur. Si cette méthode a fourni des résultats acceptables avec le magnésien du propyne (Rdt = 21 %), elle n'a par contre pu être appliquée à celui du phénylacétylène.

$$Me-C\equiv C-MgBr + Cl-C\equiv C-CH(OEt)_2 \longrightarrow Me-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2$$

- Par une toute autre méthode, GRARD (6) a préparé le premier acétal diacétylénique symétrique par oxydation duplicative à l'aide du ferricyanure de potassium du dérivé cuivreux de l'acétal propargylique :

$$2\ Cu-C\equiv C-\not{C}-CH(OEt)_2 \longrightarrow CH(OEt)_2-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2$$

On peut, à la suite des travaux de CADIOT et CHODKIEWICZ (1), envisager deux autres voies d'accès aux acétals de ce type :

(I) $R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}H + X\text{-}(C{\equiv}C)_{n'}\text{-}CH(OEt)_2$

(II) $R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}Br + H\text{-}(C{\equiv}C)_{n'}\text{-}CH(OEt)_2$

$\rightarrow R\text{-}(C{\equiv}C)_{n+n'}\text{-}CH(OEt)_2$

Dans une étude préliminaire, nous avons comparé ces deux méthodes* dans le cas de n=n'=1, R=C_6H_5 ou C_4H_9 et X=Br ou I, c'est-à-dire en mettant en jeu le phénylacétylène et l'hexyne-1 (ou leurs dérivés bromés) et les trois acétals propargylique, bromopropargylique et iodopropargylique. Précisons tout de suite que c'est la méthode (II) qui a donné les meilleurs résultats et qu'elle fut ensuite appliquée à la préparation des acétals

n=n'=1 ; R=*p*X-C_6H_4- avec X=Me, Cl, Br, NO_2 ; $R=\begin{matrix}Me\\Et\end{matrix}\!\!>\!C(OH)$- et -$CH(OEt)_2$

et n=1, n'=2 ; R=C_6H_5.

Dans ce dernier cas, le choix (n=1, n'=2 ou n=2, n'=1) des composés de couplage s'imposait : on sait en effet que les diynes-1,3 $R\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}H$ se polymérisent facilement tandis qu'on ne signale aucune instabilité notoire de l'acétal $H\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$.

---

* Signalons qu'avant nos travaux ces réactions avaient déjà été mises en oeuvre pour préparer un acétal triacétylénique (7) :

$Me\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}H + Br\text{-}(C{\equiv}C)\text{-}CH(OEt)_2 \longrightarrow Me\text{-}(C{\equiv}C)_3\text{-}CH(OEt)_2$

et trois acétals diacétyléniques :

$CH_2{=}CH\text{-}CHOH\text{-}C{\equiv}CBr + HC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CHOH\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$ (8)

$HOCO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CBr + HC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 \longrightarrow HOCO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$ (9)

$HOCO\text{-}CH{=}CH\text{-}C{\equiv}CBr + HC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 \longrightarrow HOCO\text{-}CH{=}CH\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$ (9)

Ces préparations particulières ne permettent pas de se faire une idée sur le meilleur mode de couplage.

ACETALS DIACETYLENIQUES

I - MATIERES PREMIERES.

1° - Acétal propargylique. Ce composé a déjà été préparé à partir de l'acétylène

$$HC\equiv CH \xrightarrow{EtMgBr} HC\equiv C\text{-}MgBr \xrightarrow{HC(OEt)_3} HC\equiv C\text{-}CH(OEt)_2$$

et à partir de l'acroléine

$$CH_2=CH\text{-}CHO \xrightarrow{Br_2} CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CHO \xrightarrow{HC(OEt)_3}$$

$$CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{KOH} HC\equiv C\text{-}CH(OEt)_2$$

Nous avons utilisé cette seconde méthode en suivant le mode opératoire de SHEEHAN et ROBINSON (10) (rendement par rapport à l'acroléine de 50 %).

2° - Acétals bromo et iodopropargyliques. Ils avaient été antérieurement préparés à partir de l'acétal propargylique à l'aide des réactions suivantes : $H\text{-}C\equiv C\text{-}CH(OEt)_2 + NaOBr$ ou $BrMg\text{-}C\equiv C\text{-}CH(OEt)_2 + Br_2$ (11) et $Ag\text{-}C\equiv C\text{-}CH(OEt)_2 + I_2$ (6).

Nous les avons préparés à partir des β,β-dibromo et diiodoacroléines facilement accessibles à partir du produit de la condensation homolytique de CCl_4 ou de CBr_4 avec un éther vinylique*(12, 13), selon les réactions

$$CX_2=CH\text{-}CHO \xrightarrow{HC(OEt)_3} CX_2=CH\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{KOH} XC\equiv C\text{-}CH(OEt)_2$$

L'acétalisation a été réalisée de façon classique et avec de bons rendements en traitant les aldéhydes par l'orthoformiate d'éthyle en présence

---

* $$CX_4 + CH_2=CH\text{-}OR \longrightarrow CX_3\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}OR \xrightarrow{-HX}$$

$$CX_2=CH\text{-}CHX\text{-}OR \xrightarrow[\text{ou pyrolyse}]{\text{hydrolyse}} CX_2=CH\text{-}CHO \quad (X=Cl \text{ ou } Br).$$

Le dérivé diiodé $CI_2=CH\text{-}CHO$ s'obtient instantanément par simple agitation des acroléines dichlorées ou dibromées avec une solution concentrée de HI.

de chlorure d'ammonium*. Comme attendu, la disparition de la conjugaison au cours de cette transformation s'accompagne d'un important déplacement des fortes bandes infrarouges C=C vers les fortes fréquences :

$\nu_{C=C}$ en cm^{-1}

X	CX_2=CH-CHO	CX_2=CH-CH(OEt)$_2$
I	1550	1592
Br	1567	1628

La déshydrohalogénation est facilement réalisée avec de bons rendements par action d'une solution alcoolique de potasse comme l'avait déjà montre ZAKHARKIN (14) dans le cas de CCl_2=CH-CH(OEt)$_2$. Pour le dérivé diiodé, un simple traitement à température ordinaire suffit ; par contre, la débromhydratation de CBr_2=CH-CH(OEt)$_2$ n'est rapide qu'à chaud et nécessite l'emploi d'une solution *éthanolique* de potasse, la réaction menée au sein du méthanol conduisant, par suite d'un échange fonctionnel, à un mélange d'acétals méthylique et éthylique.

Ces acétals halogénoacétyléniques sont des liquides assez stables, se conservant bien au réfrigérateur, assez peu sensibles à l'humidité ; le dérivé iodé est photosensible . Nous décrivons les aldéhydes correspondants dans le chapitre IV.

3° - *Carbures acétyléniques vrais et bromo-1 alcynes*. Le phénylacétylène, l'hexyne-1 et le méthyl-3 pentyne-1 ol-3 sont des produits commerciaux.

Les alcynes du type *p*-X-C_6H_4-C≡CH (X = CH_3, Cl ou Br) ont été préparés à partir d'une acétophénone convenablement substituée (15,16) obtenue

---

* Il est nécessaire d'acétaliser *avant* l'action de la potasse, l'opération inverse

$$CX_2\text{=CH-CHO} \xrightarrow{OH^-} X\text{-C}\equiv\text{C-CHO} \xrightarrow{HC(OEt)_3} X\text{-C}\equiv\text{C-CH(OEt)}_2$$

n'étant pas réalisable, l'aldéhyde halogénopropiolique se dégradant en milieu basique au fur et à mesure de sa formation :

$$X\text{-C}\equiv\text{C-CHO} + OH^- \longrightarrow X\text{-C}\equiv\text{C-H} + HCO_2^-.$$

par acylation (17)

$$X\text{-}C_6H_5 + Ac_2O \xrightarrow{AlCl_3} p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{PCl_5} \begin{cases} p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}CCl_2\text{-}CH_3 \\ + \\ p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}CCl{=}CH_2 \end{cases} \xrightarrow[\text{alcool}]{KOH} p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}CH$$

En accord avec les travaux de MULLER et DREWSEN (18) mais en désaccord avec ceux de deux chimistes japonais (19), nous n'avons pu préparer le *p*-nitrophénylacétylène suivant le même processus, l'action de la potasse alcoolique sur le mélange de dérivés chlorés obtenus après traitement de la *p*-nitroacétophénone par PCl_5, s'accompagnant d'une brutale décomposition. Nous avons donc utilisé le mode operatoire des auteurs allemands en catalysant la décarboxylation par un sel de cuivre comme l'ont préconisé WILSON et WENCZE (20) :

$$p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO_2Et\ (trans) \xrightarrow{Br_2} p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO_2Et$$

$$\xrightarrow{KOH} p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO_2H \xrightarrow{Cu(NO_3)_2} p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}CH + CO_2$$

La bromation des alcynes-1 a été réalisée dans tous les cas selon la méthode de STRAUSS par agitation avec une solution aqueuse d'hypobromite de sodium (rendements 65 à 85 %).

Les caractéristiques infrarouges des matières premières précédentes sont rassemblées dans les tableaux (I) et (II).

TABLEAU I

SPECTRES IR DES ACETALS PROPARGYLIQUES

$X-C\equiv C-CH(OEt)_2$ (X=H, Br, I)

échantillons liquides

(ν en cm^{-1})

Attribution \ X	H	Br	I
Allgt. CH(alkyle)	2972, 2931, 2887 TF	2978, 2931, 2886 TF	2978, 2931, 2886 TF
Allgt. -C≡C-	2125 F	2188 F	2219 F
Déf. CH(alkyle)	1483 m, ép.1462 m 1440, 1389, 1368 F 1354, 1326 TF 1290 m, ép.1272 f	1478 m, ép.1452 m 1440, 1382, 1364 F 1354, 1323 TF 1289 m, ép.1271 f	1478 m, ép.1452 m 1443, 1384, 1367 F 1352, 1327 TF 1289 m, ép.1271 f
C-O-C-O-C	ép. 1235 TF 3 bandes larges entre 1190 et 1010 TF 970 F	ép. 1229 TF 3 bandes larges entre 1190 et 1010 TF ép. 985 TF	ép. 1229 TF 3 bandes larges entre 1180 et 1010 TF ép. 985 TF
autres bandes et divers	(*) 895 m ép. 941 m, 912 f 832 m, palier 825-805 f	(*) 894 m 830 m, palier 820-800 f	(*) 893 m 832 m, palier 820-800 f
X-C≡	3253 TF (≡C-H allgt.) 715 à 690** TF (≡C-H déf.)		

(*) semble liée à la fonction acétal, présente pour tous les acétals étudiés.

(**) 690 cm^{-1} est la limite inférieure d'enregistrement du spectrophotomètre.

TABLEAU II

ABSORPTIONS IR CARACTERISTIQUES DE *p*-X-Ar-C≡C-X'

liquides* ou solutions dans CCl_4. (ν en cm^{-1})

Attrib. \ X / X'	H H (*)	H Br (*)	Cl H	Cl Br	Br H	Br Br	Me H (*)	Me Br (*)	NO_2 H	NO_2 Br
allongt.≡C-H	3311TF		3311TF		3310F		3302TF		3311m	
allongt.=C-H	3067m	3050m	3049tf	3049tf	(a)	3058tf	3030m	ép.3070, 3030f	(a)	(a)
allongt.-C≡C-	2114f	2203m	2110tf	2208f	2112tf	2203m	2105m	2198m	2110tf	2203m
harmon.caract. de *p*-X-Ar-	1953,1883, 1808,1751, 1672tf	1953,1883 1808,1751 1672tf	1901f 1776, 1656tf	1894f 1770, 1653tf	1903f 1650f	1901f 1773, 1647tf	1905m 1799, 1653tf	1905m 1780, 1647tf	1919tf 1799, 1672tf	(a)
allongt.-C=C- (*p*-X-Ar-)	1603m, 1574f 1486, 1441TF	1600m 1575f 1484, 1441TF	1590f 1486TF 1466, 1393f	1587f 1488TF 1453, 1395f	1589m 1487TF 1468, 1399m	1580m 1484TF 1453, 1390m	1603m 1563f 1504F	1605m 1567f 1506TF	1597m 1484f	1597m 1486f
déf.=C-H (dans le plan)	1068, 1024m	1068, 1026m	1091TF 1017F	1088TF 1017F	1073, 1015F	1070F 1011TF	1037,1018, 1115,1105m	1038,1020, 1117,1105m	1107, 1015tf	1104, 1013tf
déf.=C-H (hors du plan)	760,686TF	754,689TF	830TF	830TF 847m	828TF	825TF 842m	820TF	825TF	858TF	858F 867m
(b)	912m	915m							1302tf 1279f	1305tf 1279tf
harm≡C-H déf(d) déf≡C-H (c)	1242m av.670		1229m av.670		1235m av.670		1235m av.670		1259tf	
divers et (e)	(e) 1176,1157f 1098tf 840f	(e) 1274,1176, 1157,836f 1096,1000 tf,785f	(e) 1263, 1053tf	(e) 707,688, 1145tf	(e) 1099, 1112f	(e) 703, 1093, 1105f 1239tf	Me:2960 à 2882,1443 à 1375m. (e) 944, 788,763m	Me: 2960 à 2882m, 1443-1374 (e) 1179, 1403,945m	NO_2: 1524, 1345TF	NO_2: 1527, 1346TF

(a) solution trop diluée ; (b) non attribuée, semble liée à Ar ; (c) début de bande large et intense, 670 cm^{-1} est la limite inférieure d'enregistrement du spectrophotomètre ; (d) bandes larges centrées sur ; (e) non attribué.

II - REACTION DE COUPLAGE -

On sait que l'importante réaction de condensation de CADIOT et CHODKIEWICZ d'un bromo-1 alcyne et d'un alcyne-1 avec élimination de HBr (neutralisé par un excès d'éthylamine)

$$R\text{-}C{\equiv}CH + Br\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' \xrightarrow[EtNH_2]{Cu^+} R\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}R' + HBr,$$

est catalysée par les ions cuivreux. Elle peut s'accompagner d'une réaction gênante de duplication du dérivé bromé faisant disparaître par oxydation le catalyseur

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Br + 3\ Cu^+ \longrightarrow R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Cu + 2\ Cu^{++} + Br^-$$
$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Cu + R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Br \longrightarrow R\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}R + Cu\ Br$$

mais il est possible de réduire, voire d'éliminer, cette réaction secondaire grâce au mode opératoire mis au point par ces auteurs : addition lente du dérivé bromé à la solution d'alcyne et de chlorure cuivreux dans $EtNH_2$ et éventuellement addition au cours de la condensation, s'il apparait une coloration bleue, de chlorhydrate d'hydroxylamine de façon à réduire les ions cuivriques formés (la consommation en ce réducteur permettant d'évaluer l'importance de la réaction secondaire).

RESULTATS DE NOS TRAVAUX - Nos principaux résultats sont résumés dans le tableau III.

a) *L'étude préliminaire de la synthèse des acétals* $C_6H_5\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$ *et* $C_4H_9\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$ *montre que le couplage :*

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Br + H\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$$

est réalisé plus rapidement et donne de meilleurs rendements que le couplage:

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + Br\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 ,$$

Il y a dans ce dernier cas, quelles que soient les précautions observées (addition très lente, léger excès d'alcyne), formation d'une importante quantité de l'acétal de duplication $(EtO)_2CH\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$ (dont la présence peut être mise en évidence par étude du spectre IR du mélange obtenu) difficilement séparable de l'acétal de couplage.

Ces résultats confirment une observation de CHODKIEWICZ (1) : la facile duplication des dérivés bromés possédant une structure dérivant de l'alcool propargylique.

TABLEAU III

Préparation des acétals $R-C\equiv C-C\equiv C-CH(OEt)_2$

R	Couplage	Temp.*	Rdt %	Remarques
C_6H_5	$C_6H_5-C\equiv CH$ $Br-C\equiv C-CH(OEt)_2$	20-25°	49	excès de 10 % de phénylacétylène ; addition très lente du dérivé bromé (3 h pour 0,1 mole)
	$C_6H_5-C\equiv C-Br$ $HC\equiv C-CH(OEt)_2$	20-25°	71	temps d'addition : 1 h pour 0,1 mole
	$C_6H_5-C\equiv CH$ $I-C\equiv C-CH(OEt)_2$	35-40°		importante duplication, séparation de l'acétal impossible par cristallisation.
n-C_4H_9	$C_4H_9-C\equiv CH$ $Br-C\equiv C-CH(OEt)_2$	20-25°		excès de 10 % d'hexyne, importante duplication, mélange d'acétals difficilement séparables
	$C_4H_9-C\equiv C-CBr$ $HC\equiv C-CH(OEt)_2$	10-12°	81	
p-Cl-C_6H_4	**	26-28°	62	
p-Br-C_6H_4	**	26-28°	55	
p-Me-C_6H_4	**	24-29°	70	
p-NO_2-C_6H_4	**	26-28°	30	
Me Et C(OH)	**	10-15°	79	
$CH(OEt)_2$	**	27-30°	74	

* Température minimale pour qu'il y ait nettement exothermicité.

** Couplage $R-C\equiv CBr + HC\equiv C-CH(OEt)_2$

La duplication est encore plus importante dans le cas de $I-C\equiv C-CH(OEt)_2$ dont l'emploi nécessite l'utilisation d'assez grandes quantités de chlorhydrate d'hydroxylamine au cours de la condensation*.

A la suite de cette étude, nous avons dans nos essais de couplage ultérieurs, opposé uniquement l'acétal propargylique non bromé aux bromo-1 alcynes : il ne se forme, à côté de l'acétal attendu, que de petites quantités de produit de duplication du bromoalcyne $R-(C\equiv C)_2-R$, facilement éliminées lors des recristallisations ou distillations.

b) Les rendements de la réaction de couplage sont généralement bons (57 à 81 %) ; ils s'abaissent toutefois à 30 % avec le *p*-nitrophénylbromoacétylène. Dans ce dernier cas, une analyse du produit brut du couplage par chromatographie sur couche mince a révèlé qu'il renfermait à côté de l'acétal attendu deux autres produits, mais que par contre il n'y avait pas formation de produit de duplication.

Le premier produit a été facilement identifié au *p*-nitrophénylacétylène que l'on peut isoler du produit du couplage par sublimation (Rdt 15 % par rapport au *p*-nitrophénylbromoacétylène engagé). Ce composé ne peut se former qu'à partir du dérivé bromé initial dont la pureté avait été vérifiée par infrarouge. La nécessité d'ajouter au cours de la condensation d'importantes quantités de chlorhydrate d'hydroxylamine montre que ce dérivé bromé oxyde facilement les ions cuivreux :

$$NO_2-C_6H_4-C\equiv CBr + 3Cu^+ \longrightarrow NO_2-C_6H_4-C\equiv C-Cu + 2Cu^{++} + Br^-$$

sans cependant donner naissance à la réaction secondaire de duplication habituelle, en accord avec une observation de CHODKIEWICZ, d'après laquelle le dérivé $NO_2-C_6H_4-C\equiv C-Cu$ n'est attaqué par les bromoalcynes qu'à température relativement élevée (40°). Ce dérivé cuivreux peut donc conduire au nitrophénylacétylène par solvolyse ou action du chlorhydrate d'hydroxylamine.

La formation du deuxième produit secondaire met en jeu l'éthylamine présente dans le milieu réactionnel : nous avons en effet constaté que l'acé-

---

* par contre, ce dérivé pourrait peut être constituer une matière première intéressante pour des préparations d'acétals selon une méthode de couplage récemment publiée (21)

$$2\ R-C\equiv C-Cu + 2\ I-C\equiv C-CH(OEt)_2 \xrightarrow{\text{pyridine}} 2\ R-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2 + Cu_2I_2.$$

tal diacétylénique réagissait rapidement à la température ordinaire avec une solution d'éthylamine dans le dioxanne ou l'alcool pour donner un composé ayant le même comportement en chromatographie. Nous n'avons pas cherché à élucider la nature de ce composé mais il est probable qu'il résulte d'une addition de l'amine sur l'une des triples liaisons avec formation d'une structure énamine. Notons toutefois que la présence du radical nitro sur le noyau aromatique de l'acétal semble indispensable : nous n'avons pu faire réagir l'éthylamine sur d'autres acétals diacétyléniques conjugués possédant un groupement phénylé différemment substitué.

Cette réaction secondaire entre l'acétal cherché et l'amine impose une addition relativement rapide du *p*-nitrophénylbromoacétylène lors du couplage. Le rendement en acétal diacétylénique (isolé du mélange par cristallisation dans le méthanol) a pu être porté à 30 % en utilisant un excès d'acétal propargylique.

REMARQUE - Ce travail a fait l'objet d'une communication à la Société Chimique de France en Novembre 1966 et a été publié en Janvier 1968 (22). Parallèlement à nos travaux, WARD et VAN DORP (11) publiaient une étude similaire de la préparation de deux acétals $R\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$, ($R=C_6H_5$ et $n\text{-}C_5H_{11}$) en juin 1967.

Dans le cas de $R=C_6H_5$, leurs rendements sont légèrement inférieurs aux nôtres : 63 % (à partir de $HC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$) et 28 % (à partir de $Br\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$) au lieu de 71 et 49 % respectivement, probablement en raison des légères différences de mode opératoire.

Dans le cas de $R=C_5H_{11}$, le rendement à partir de $HC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$ (75 %) est voisin de celui que nous avons obtenu pour $R=C_4H_9$ (81 %). Par contre, ces chimistes n'ont pu, *en opérant en solution aqueuse*, réaliser le couplage $R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + Br\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$, le seul dérivé obtenu étant l'acétal symétrique $(EtO)_2CH\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$; la même réaction effectuée en *solution alcoolique* nous a donné dans le cas de $R=C_4H_9$ un mélange d'acétals symétrique et dissymétrique.

WARD et VAN DORP n'ont pas entrepris l'étude des aldéhydes correspondants ; ils ne signalent que la transformation directe de l'acétal phénylé en dinitro-2,4 phénylhydrazone (non obtenue à l'état pur).

III - PROPRIETES GENERALES ET CONFIRMATION DE STRUCTURE.

Les acétals possédant un groupement aromatique sont des solides blancs, ou (cas de R=*p*-NO_2-C_6H_4) jaune, photosensibles mais parfaitement stables à l'obscurité. Les autres sont des liquides, également photosensibles, que l'on peut conserver sans décomposition appréciable à l'abri de la lumière et à - 20° .

a) transformation en aldéhydes et en acides - Cette étude fera l'objet du chapitre suivant. La structure des aldéhydes suffisamment stables pour être isolés (et par suite celle des acétals correspondants) a pu être confirmée par oxydation en acides diacétyléniques qui furent, pour comparaison, préparés par une autre méthode. Lorsque l'aldéhyde n'est pas suffisamment stable, il est possible d'oxyder directement l'acétal en acide par $HNO_3 + H_2O_2$ en milieu acétique (23) : nous avons ainsi transformé l'acétal C_6H_5-$(C\equiv C)_2$-$CH(OEt)_2$ en l'acide correspondant (Rdt 15 %) accompagné d'une importante quantité de phényldiacétylène :

$$C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow[NO_3H,AcOH]{H_2O_2} \begin{cases} C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CO_2H & (I) \\ + \\ C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}H & (II) \end{cases}$$

L'acide diacétylénique (I) est bien identique (F et spectre IR) à un échantillon authentique préparé à partir du phénylbromoacétylène et de l'acide propiolique (Rdt 80 %) :

$$C_6H_5\text{-}C\equiv CBr + HC\equiv C\text{-}CO_2H \xrightarrow[EtNH_2]{Cu^+} C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CO_2H$$

Le phényldiacétylène (II), primitivement décelé par son odeur très forte, a pu être caractérisé par l'intermédiaire de son acétylure cuivreux (Rdt 20 % par rapport à l'acétal) que nous avons comparé (F = 190 - 200° avec explosion, spectre infrarouge) à un échantillon authentique préparé en décarboxylant l'acide précédent selon une méthode décrite par BOHLMANN et ses collaborateurs (24) :

$$C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CO_2H \xrightarrow[dioxanne]{Cu} C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}H \xrightarrow[NH_4OH]{Cu^+} C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}Cu$$

Notons qu'il est possible d'obtenir directement, par action en milieu sulfurique de la dinitro-2,4 phénylhydrazine sur l'acétal C_6H_5-$(C\equiv C)_2$-$CH(OEt)_2$,

une hydrazone F = 183 - 184° donnant, contrairement au composé F = 180° préparé par WARD et VAN DORP, des chiffres corrects à l'analyse élémentaire.

b) *spectres infrarouges* - En prenant comme référence les spectres des composés monoacétyléniques des tableaux I et II, nous avons pu donner une attribution à la majeure partie des bandes d'absorption des acétals étudiés. Les fréquences les plus caractéristiques sont rassemblées dans le tableau IV ; signalons que tous les acétals aromatiques présentent bien les bandes du groupement aryle répertoriées dans le tableau II.

TABLEAU IV

SPECTRES INFRAROUGES DES ACETALS

$R\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$

Principales bandes (ν en cm^{-1}) ; solutions dans CCl_4.

R-	ABSORPTIONS CARACTERISTIQUES DES GROUPEMENTS		
	R	$-(C{\equiv}C)_2-$	$-CH(OEt)_2$
C_6H_5-	752(**),685 TF	2246 m 2160 et 2145 tf	1119, 1107, 1050 TF 1013 F 917 m
p-Cl-C_6H_4-	830 TF	2246 m 2161 et 2150 tf	1119, 1089, 1074, 1010TF 917 m
p-Br-C_6H_4	826 TF	2245 m 2161 et 2144 tf	1117, 1068, 1053, 1011TF 917 m
p-Me-C_6H_4-	826 TF	2245 m et palier de 2175 à 2130 tf	1119, 1078, 1053 TF 1020 F 917 m
p-NO_2-C_6H_4-	858 TF NO_2: 1527,1342 TF	2153 m	1119, 1075, 1054 TF 1015 F 926 m
n-C_4H_9-(*)		2262 TF 2151 tf	1157 F 3 larges bandes centrées sur 1105,1048,1027 TF 891 m
$-CH(OEt)_2$(*)		ép. 2193 m 2155 F	large massif de 1160 à 1000 TF 888 m
Me, Et, C-OH (*)	OH : bande large centrée sur 3429TF	2253 F 2151 m	(et C-OH), larges bandes de 1160 à 990 TF ép. 895 m

(*) liquide.
(**) en suspension dans le nujol.

c) Spectres ultraviolets - La spectroscopie UV étant une méthode de choix pour l'étude des systèmes polyacétyléniques conjugués, il nous a paru intéressant de comparer les valeurs trouvées pour nos dérivés aux données de la littérature pour des molécules possédant un état de conjugaison analogue : on peut ainsi constater dans le tableau V l'excellent accord des valeurs de λ_m et de ε_m pour les trois premiers composés phénylés. Le dérivé nitré donne lieu au déplacement attendu des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Les mesures ont été faites sur des solutions dans l'alcool éthylique sauf pour l'acétal nitré ; λ en nm ; mesures personnelles indiquées par (tr)

TABLEAU V

Acétals diacétyléniques aromatiques

$Ar\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$

	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2	λ_3	ε_3	λ_4	ε_4
$C_6H_5\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}H$ (25)	243	6000	255	13500	269	21500	284	18500
$C_6H_5\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}Bu$ (25)	245	7500	257	19000	271	26000	288	23000
Ar = C_6H_5 (tr)	244,6	8000	257,5	18200	272,5	27000	288,7	22200
(11)	245	8100	258	17500	272	26000	288	21000
Ar = *p*-Cl-C_6H_4 (tr)	248,5	8500	261,6	20400	276,7	31300	293,6	25900
Ar = *p*-Br-C_6H_4 (tr)	249,9	8400	262,9	19800	277,9	33300	295	27000
Ar = *p*-Me-C_6H_4 (tr)	247,6	7500	260,6	16500	275,3	26100	291,9	21000
Ar = *p*-NO_2-C_6H_4* (tr)	300 ép	8000	309	24700	315 ép	22900	329	21300

* En solution dans le cyclohexane ; dans l'alcool, obtention d'un massif mal résolu centré sur 312 nm.

TABLEAU VI

Acétals diacétyléniques aliphatiques

		λ_1	ε_1	λ_2	ε_2	λ_3	ε_3	λ_4	ε_4
	(tr)*	215	280	226	350	239	330	254	200
n-Bu-(C≡C)$_2$-*n*-Bu	(25)			228	560	239	490	249-255	360
	(26)			228	440	239	390	254	240
t-Bu-(C≡C)$_2$-*t*-Bu	(3)	217	-	228	-	239	-	252,5	-
n-Bu-(C≡)$_2$-CH(OEt)$_2$	(tr)	217	220	228,5	280	242	300	255,5	180
n-Pent-(C≡C)$_2$-CH(OEt)$_2$	(11)	217	870	227	910	234(inf)	710	256	310
	(tr)	217(ép)	230	228,5	280	242	300	255,5	210
(EtO)$_2$CH-(C≡C)$_2$-CH(OEt)$_2$	(11)	217	630	226	710	234(inf)	560	256	160

* Préparé, pour comparaison avec les acétals, par couplage entre C_4H_9-C≡CH et C_4H_9-C≡CBr.

ACETAL TRIACETYLENIQUE $C_6H_5-(C\equiv C)_3-CH(OEt)_2$

Nous avons préféré, a priori, pour préparer cet acétal le couplage

$$C_6H_5-C\equiv CBr + H-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2$$

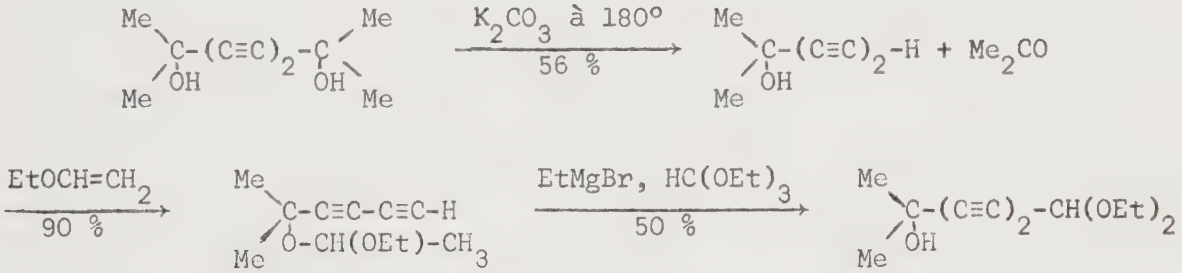
au couplage

$$C_6H_5-C\equiv CH + Br-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2,$$

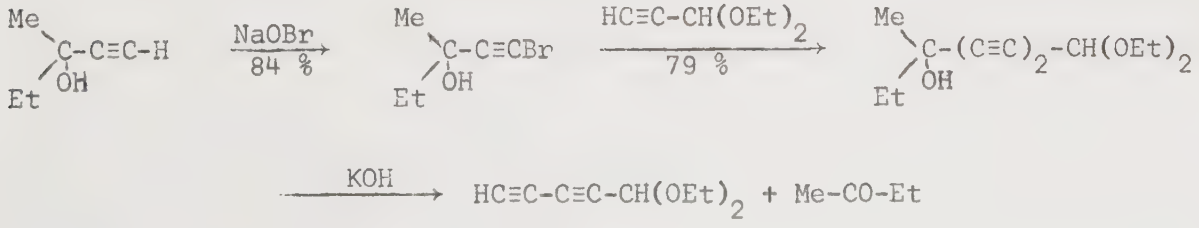
étant donné que, d'après CHODKIEWICZ, les bromures diacétyléniques ont un caractère oxydant important qui favoriserait leur duplication lors de la réaction de couplage (par exemple, $Br-(C\equiv C)_2-CH_3$ est plus oxydant que $Br-C\equiv C-CH_3$).

I - SYNTHESE DU DIETHOXY-1,1 PENTADIYNE-2,4.

GUSEV et KUCHEROV (4) l'ont préparé par décomposition thermique sous vide et en présence de potasse d'un éthynylcarbinol dont la préparation est relativement longue :



Nous avons préféré appliquer la dernière réaction à l'alcool-acétal diacétylénique dont nous avons précédemment décrit la préparation, avec d'excellents rendements, à partir du méthyl-3 pentyne-1 ol-3 commercial :



Nous avons constaté qu'il était indispensable de réaliser la dernière opération dans des conditions expérimentales bien précises (en particulier, température inférieure à 90° et surveillance de l'aspect du mélange réactionnel si l'on veut éviter les violentes explosions observées en appliquant sans modification le mode opératoire de GUSEV et KUCHEROV ; de fréquentes explosions de ce type ont d'ailleurs été déjà signalées dans la littérature.

L'acétal ainsi obtenu avec un rendement de 80 %, souillé de *petites quantités* de cétone (spectre IR) est suffisamment pur pour être utilisé en synthèse. C'est un liquide qui jaunit à la temperature ambiante mais qui se conserve parfaitement à -20°.

II - COUPLAGE AVEC LE PHENYLBROMOACETYLENE.

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}CBr + H\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow[EtNH_2]{Cu^+} C_6H_5\text{-}(C{\equiv}C)_3\text{-}CH(OEt)_2$$

La température à laquelle doit être effectué le couplage est, comme prévu, supérieure à celle nécessaire en série diacétylénique (34° au lieu de 25°) ; les rendements sont bons (76,5 %) mais il est nécessaire de purifier l'acétal par chromatographie sur colonne d'acide silicique car l'analyse par chromatographie sur couche mince du liquide brut obtenu après la réaction révèle la présence de trois produits : l'acétal cherché, un produit issu d'une réaction entre cet acétal et l'éthylamine et un troisième produit non identifié mais en quantité très faible. Rappelons que nous avions constaté une réaction analogue de l'éthylamine sur un acétal acétylénique lors de la préparation de l'acétal du *p*-nitrophényl-5 pentadiyne-2,4 al.

Le diéthoxy-1,1 phényl-7 heptatriyne-2,4,6 est un liquide jaune-pâle brunissant très rapidement à l'air même à -20° mais que l'on peut conserver plusieurs jours à 0° après dilution par l'éther. L'instabilité de ce produit n'a pas permis d'en effectuer l'analyse élémentaire ; sa structure a pu toutefois être confirmée par comparaison de ses spectres IR et UV avec ceux de l'acétal diacétylénique correspondant (acétal du phényl-5 pentadiyne-2,4 al) : grande analogie des spectres IR, déplacement vers les grandes longueurs d'onde des 4 bandes d'absorption UV (de 31 à 45 nm) analogue à celui constaté par BOHLMANN (3) lors d'une comparaison des spectres du di-*t*-butyl diacétylène et du di-*t*-butyltriacétylène.

	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2	λ_3	ε_3	λ_4	ε_4
C_6H_5-(C≡C)$_2$-CH(OEt)$_2$	244,6	8000	257,5	18200	272,5	27000	288,7	22200
C_6H_5-(C≡C)$_3$-CH(OEt)$_2$	276	11500	293	20500	311,5	27000	333,5	19500

PARTIE EXPERIMENTALE

SYNTHESE DES ACETALS IODO ET BROMO PROPARGYLIQUES.

Polyhalogénoacroléines CX_2=CH-CHO.

Ces synthèses ont déjà fait l'objet de descriptions détaillées (12, 13).

Acétals de la diiodo et de la dibromoacroléine CX_2=CH-CH(OEt)$_2$.

On chauffe à reflux pendant quelques heures une solution de l'acroléine dans trois fois son poids d'alcool anhydre avec un excès d'orthoformiate d'éthyle (2 moles par mole d'aldéhyde) en présence d'une petite quantité de chlorure ou de nitrate d'ammonium comme catalyseur (1g environ par mole d'aldéhyde).

Le résidu obtenu après évaporation du formiate d'éthyle et de l'alcool puis filtration du sel d'ammonium est distillé sous pression réduite. Dans le cas du dérivé iodé, la distillation est précédée d'une agitation du résidu dilué d'éther avec une solution de métabisulfite de sodium qui élimine la β,β-diiodoacroléine qui n'a pas réagi, cette dernière étant difficilement séparable par distillation.

DIETHOXY-1,1 DIIODO-3,3 PROPENE-2 CI_2=CH-CH(OEt)$_2$: Rdt 84% après 6h de reflux ; liquide jaune, brunissant à la lumière (perte d'iode) ; sensible à l'humidité, odeur douce et agréable ; $E_{0,8}$ = 90-91° , $E_{0,4}$ = 85-87° ; n_D^{18} = 1,5707 ; d_4^{18} = 1,9707.

Analyse : I%, th. 66,47, tr. 66,73.

Spectre infrarouge : en film liquide, $\nu_{C=C}$ 1592 cm^{-1} (fine et intense).

DIETHOXY-1,1 DIBROMO-3,3 PROPENE-2 CBr_2=CH-CH(OEt)$_2$: Rdt 89% après 2h de reflux ; liquide incolore odorant, sensible à l'humidité ; $E_{1,7}$=69,5-70° ; $E_{2,5}$ = 75,5 - 76°5 ; n_D^{19} = 1,4927 ; d_4^{19} = 1,5836.

Analyse : Br% th. 55,55, tr. 54,23.

Spectre infrarouge : en film liquide, $\nu_{C=C}$ 1628 cm^{-1} (fine et intense).

Acétals iodo et bromopropargyliques X-C≡C-CH(OEt)$_2$.

DIETHOXY-1,1 IODO-3 PROPYNE-2 IC≡C-CH(OEt)$_2$. On agite pendant 5h à la température ambiante 49,2g d'acétal de gem-diiodoacroléine (0,127 mole) avec 127 cm^3 de potasse méthanolique N. On verse dans un excès d'eau, décante,

extrait à l'éther, lave la couche éthérée à l'eau puis sèche sur Na_2SO_4 et distille. Rdt 26,5g (81,6%) de liquide incolore, jaunissant lentement à la lumière, à odeur désagréable très tenace ; $E_{2,7}$ = 82,5 - 83°5 ; n_D^{20}=1,5038 ; d_4^{20}= 1,5560.

Analyse : I% th. 49,98, tr. 50,52.

Spectre infrarouge : voir tableau I., p. 8.

DIETHOXY-1,1 BROMO-3 PROPYNE-2 $BrC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$. On chauffe à reflux pendant 45 minutes, en agitant de temps en temps un mélange de 5,76g d'acétal dibromé (0,02 mole) et 21 cm^3 de potasse éthanolique N. Rdt après les traitements habituels 3,58g (86,5%) de liquide incolore à odeur forte mais assez agréable ; E_{17} = 81 - 82° ; n_D^{22}= 1,4588 ; d_4^{22}= 1,2958.

Analyse : Br% th. 38,64, tr. 37,49.

Spectre infrarouge, voir tableau I. Il est bien identique à celui du dérivé préparé selon WARD et VAN DORP (11) par action de l'hypobromite de sodium sur l'acétal propargylique.

SYNTHESE DE L'ACETAL PROPARGYLIQUE.

a) Bromation de l'acroléine (27).

A une solution refroidie à -30° de 60g d'acroléine fraîchement distillée dans 120 cm^3 de sulfure de carbone, on ajoute goutte à goutte du brome en agitant et en contrôlant la température jusqu'à persistance de couleur jaune. L'addition du brome doit être très lente surtout au début : en 3h pour 161g (soit 90% de la théorie). Après réchauffement à la température ambiante et élimination sous dépression du sulfure de carbone à l'évaporateur rotatif, le résidu de dibromo-2,3 propanal obtenu est directement acétalisé comme le préconisent SHEEHAN et ROBINSON (10).

b) Acétalisation du dibromo-2,3 propanal.

On refroidit vers 0° le produit brut obtenu ci-dessus (232g) puis ajoute 176g d'orthoformiate d'éthyle et 25 cm^3 d'alcool anhydre et abandonne l'ensemble à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation du formiate d'éthyle et de l'alcool à l'évaporateur rotatif, on isole par distillation l'excès d'orthoformiate d'éthyle (E_{12} = 40 à 45°) puis l'acétal du dibromo-2,3 propanal, liquide jaune pâle, E_{10} = 106,5 - 109°. Rdt 208g (70% par rapport à l'acroléine).

c) Débromhydratation de l'acétal du dibromo-2,3 propanal.

Nous avons suivi scrupuleusement le mode opératoire de SHEEHAN et ROBINSON (10).

A une solution de 35g (0,625 mole) de potasse en pastilles dans 240 cm^3 d'alcool absolu, on ajoute "en mince filet" et sous bonne agitation 72,5g (0,25 mole) d'acétal du dibromo-2,3 propanal en laissant la température s'élever à 50-55°. Après refroidissement à 10°, le précipité de bromure de potassium est filtré sur verre fritté et lavé avec 40 cm^3 d'alcool absolu. Le filtrat est chauffé à reflux durant 2h puis, après refroidissement, versé dans 2 l d'eau que l'on extrait 3 fois avec 235 cm^3 de chloroforme. Les extraits sont lavés deux fois par 20 cm^3 d'eau et séchés sur $MgSO_4$. Après élimination du chloroforme, on isole par distillation, à l'aide d'une colonne Crismer de 21 spires, la fraction distillant de 133 à 136° (Rdt 16,5g soit 50%) ; les fractions à point d'ébullition supérieur contiennent des impuretés hydroxylées facilement décelables par examen en infrarouge. L'acétal propargylique est un liquide incolore à odeur très agréable que l'on peut conserver au réfrigérateur en flacon bien bouché sans décomposition appréciable pendant plusieurs mois.

Spectre infrarouge : voir tableau I, p. 8

PREPARATION DES PHENYLACETYLENES *p*-SUBSTITUES A PARTIR DES ACETOPHENONES : X-Ar-CO-CH_3 (X=Cl, Br et Me).

La *p*-tolylméthylcétone est un produit commercial ; les dérivés *p*-chloré et *p*-bromé ont été préparés suivant le mode opératoire décrit dans ORGANIC SYNTHESES (17).

a) Halogénation des acétophénones par PCl_5. (15,16).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un tube à $CaCl_2$ et suivi d'un absorbeur à vapeurs d'acide chlorhydrique, on introduit le pentachlorure de phosphore (en très léger excès) et la cétone. Il se produit avec échauffement un dégagement d'acide chlorhydrique et l'on maintient, à l'aide d'un bain d'eau froide, la température du milieu inférieure à 70° (dans le cas de X=Br, il est nécessaire d'amorcer la réaction par un bref chauffage à 70° pour permettre la fusion de la cétone). La réaction exothermique pratiquement terminée après 15 minutes, est parachevée par un chauffage à 70° durant 15 minutes. L'huile jaune obtenue est distillée sous 60 mm pour éliminer l'oxychlorure de phosphore formé (E_{60} = 38 à 41°), puis sous vide plus poussé afin de récupérer le mélange des dérivés chlorés et dichlorés qui sera directement traité par la potasse pour préparer les alcynes-1. Les conditions opératoires sont données ci-dessous.

X	$X-C_6H_4-CO-CH_3$		PCl_5		mélange des dérivés chlorés	
	poids g	mole	poids g	mole	poids g	E
Me	32,0	0,24	50	0,24	28	100-106°/33 mm
Cl	44,8	0,29	63	0,30	43,3	115-125°/12 mm
Br	37,2	0,186	45	0,20	32	86-95°/2 mm

b) Passage aux phénylacétylènes.

La totalité du mélange des dérivés chlorés précédents est introduite goutte à goutte dans une solution chaude (80°) de potasse éthanolique à 25% (5 moles de potasse par mole de cétone de départ) puis on chauffe à reflux durant 4h en agitant de temps en temps. Après refroidissement, dilution par l'eau, extraction à l'éther, lavages à l'eau et séchage sur $CaCl_2$, on évapore le solvant et distille (cas de X=Me) ou chauffe dans un sublimateur sous une pression de 12 mm (X=Cl, Br) l'huile récupérée.

Rendements en préparation et constantes physiques de *p*-$X-C_6H_4-C\equiv C-H$

X	Rdt	Eb / mm ou F (solv. recrist.) ; litt.
Me	30%	78-80°/33 ; (15) 65-67/18.
Cl	34%	45° (pentane) ; (28) 45,4-46°1.
Br	34%	64-65° (éthanol) ; (14) 63,5-63°7.

Spectres infrarouges : voir tableau II, p. 9.

p-NITROPHENYLACETYLENE.

La préparation de l'ester éthylique de l'acide *p*-nitrocinnamique à partir de l'acide cinnamique et la séparation de son isomère *ortho* ont été réalisées suivant le mode opératoire de MULLER et DREWSEN (18). Le *p*-nitrocinnamate d'éthyle est un solide jaune pâle : F (alcool) = 139-140° (litt. F = 138-139°) ; Rdt 50%.

a) Bromation du p-nitrocinnamate d'éthyle : p-$NO_2-C_6H_4-CHBr-CHBr-CO_2Et$

On ajoute par petites pincées 26g d'ester finement pulvérisé dans 15 cm^3 de brome pur, sous agitation et en refroidissant dans un bain d'eau froide. L'addition terminée, on agite la masse pâteuse formée afin de bien transformer le produit de départ puis dilue par 50 cm^3 d'éthanol et filtre sur verre fritté ; le solide récupéré, bien essoré mais non séché, est re-

cristallisé dans l'alcool éthylique. On obtient 38g (84%) de cristaux blancs, F = 118-120°.

b) Acide p-nitrophénylpropriolique : p-NO_2-C_6H_4-C≡C-CO_2H.

A une solution maintenue à douce ébullition de 38g de dérivé dibromé dans 140 cm^3 d'alcool absolu et 2 gouttes d'une solution de phénolphtaléine, on ajoute goutte à goutte jusque coloration rose persistante une solution de potasse alcoolique (20g de KOH dans 70 cm^3 d'alcool). Après refroidissement, on verse la solution alcoolique dans 500 cm^3 d'eau, extrait à l'éther puis précipite l'acide par acidification. Rdt 12,5g (63%), F=185-200° (déc.), litt. (18)(181 à 195°). Cet acide est utilisé sans autre purification pour la décarboxylation.

c) Décarboxylation de l'acide p-nitrophénylpropiolique.

On chauffe à reflux pendant 2h et en agitant 8,1g d'acide *p*-nitrophénylpropiolique dans 100 cm^3 d'eau renfermant 2g de nitrate cuivrique. La majeure partie du *p*-nitrophénylacétylène se sublime dans le réfrigérant ; le reste est récupéré de la couche aqueuse par extraction par l'éther qu'on lave avec une solution de carbonate de potassium. Rdt 7,7g (73%), solide blanc très odorant, F (subl.) = 150° ; en raison de la photosensibilité de ce produit, il est préférable d'opérer à l'obscurité.

Spectre infrarouge : voir tableau II, p. 9.

BROMO-1 ALCYNES.

Tous les bromo-1 alcynes décrits ci-après ont été préparés par action de NaOBr sur les alcynes-1 correspondants selon le mode opératoire décrit par CHODKIEWICZ dans sa thèse (1).

On agite vigoureusement à température ordinaire 1/10 de mole de composé acétylénique vrai (éventuellement dissous dans un solvant) avec une solution d'hypobromite de sodium fraîchement préparée (25 cm^3 de lessive de soude, 50g de glace et 5,5 cm^3 de brome). Après décantation, extraction à l'éther et séchage, on isole le dérivé bromé par distillation ou recristallisation. Les conditions opératoires sont données dans le tableau VII.

TABLEAU VII

$R\text{-}C{\equiv}CH + NaOBr \longrightarrow RC{\equiv}CBr + NaOH$

R-C≡C-H	Conditions de réaction avec NaOBr		R-C≡C-Br		
R-	temps h	solvant	Rdt	F ou E	Litt. ou Analyse
C_6H_5-	4	sans	80%	66°5/3,2 mm	(1) 85°/3 mm (29) 96°/15 mm
p-Cl-C_6H_4-	18	éther	76%	F 88-89° (EtOH)	Cl+Br:99,67%de la th.
*p*Br-C_6H_4-	18	éther	70%	F 99-100° (EtOH)	(30) 102° (31) 90-95°
p-Me-C_6H_4-	5	sans	65%	92-93°/10 mm	(20) 73-74°/1,5 mm
p-NO_2-C_6H_4-(*)	24	dioxanne	70%	F 192° déc.(EtOH)	(20) 167° (31) 174° déc.
n-C_4H_9-	3	pyridine	60%	74°/70 mm	(1) 70°/65 mm.
$\begin{matrix}Me\\Et\end{matrix}$>C(OH)- (**)	1	sans	84%	58,5-59°/4,5 mm	(32) 76°/15 mm.
-$CH(OEt)_2$	3	sans	85%	81-82°/17 mm	(11) 72-74°/10 mm

(*) Le dérivé bromé est isolé après dilution par l'eau et filtration puis recristallisation dans l'alcool.

(**) L'hypobromite est ajouté goutte à goutte en 1h à l'éthynylcarbinol afin d'éviter tout excès de ce réactif.

Tous ces dérivés bromés sont doués d'une odeur très forte ; les composés aromatiques solides sont très stables ; le phénylbromoacétylène, liquide à température ordinaire, qui est le moins stable de cette série, peut cependant être conservé sans décomposition appréciable en flacon bien bouché maintenu à -20°.

Spectres infrarouges : ils sont tous caractérisés par la présence d'une forte bande d'absorption dans la région de 2200 cm^{-1}. Les données relatives aux dérivés aromatiques sont rassemblées dans le tableau II. Les spectres du phénylacétylène et du phénylbromoacétylène étaient déjà décrits (33).

SYNTHESE DES ACETALS DIACETYLENIQUES CONJUGUES.

a) Mode opératoire général.

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit pour 0,1 mole d'acétal propargylique : 28 cm^3 d'éthylamine en solution aqueuse à 33%, 0,2g de chlorure cuivreux, une pincée de chlorhydrate d'hydroxylamine puis l'acétal propargylique en solution organique (éthanol, éthanol-éther, dioxanne, méthanol). Après homogénéisation, on maintient le milieu réactionnel à la température désirée et ajoute goutte à goutte la solution du dérivé bromé. Il est nécessaire de rajouter des petites pincées de chlorhydrate d'hydroxylamine quand la couleur bleue des ions cuivriques se manifeste (en général 0,5 à 1g au total). L'addition terminée, on dilue avec de l'eau, complexe les ions Cu^+ par KCN dissous dans de l'eau, extrait à l'éther, lave et sèche sur Na_2SO_4. L'acétal diacétylénique est purifié par recristallisation ou distillation.

Le tableau VIII rassemble les résultats obtenus et précise les conditions opératoires.

Les acétals obtenus brunissent à la lumière mais se conservent parfaitement à l'obscurité.

Analyses et constantes : voir tableau IX.

b) Etude analytique du produit brut de la réaction entre le p-nitrophénylbromoacétylène et l'acétal propargylique.

La séparation par chromatographie sur couche mince (silicagel MERCK) a été réalisée avec le mélange pentane-éther (7 : 1 en volumes) comme éluant. Le *p*-nitrophénylacétylène migre en tête, il est révélé par exposition à la lumière UV ou par vieillissement de la plaque exposée à la lumière du jour (brunissement). La seconde tache, constituée par l'acétal cherché, à peine visible à la lumière du jour dès l'élution, brunit rapidement ; elle est toujours parfaitement visible en UV. La tache inférieure, relative au produit de la réaction entre l'acétal et l'éthylamine, n'est visible que sitôt après l'élution (jaune-pâle), elle n'est plus visible (même sous lumière UV) après 1/4 d'heure de séjour à l'air.

c) Etude de l'influence de la température sur la synthèse de l'acétal du nonadiyne-2,4 al.

Les produits bruts de deux couplages effectués à 12° et 25° ont été analysés par chromatographie en phase vapeur, sur colonne de 5 pieds de

CABBOWAX 20M à 180°. Le pic du produit de duplication du bromo-1 hexyne ($Bu-(C\equiv C)_2-Bu$) a été identifié par comparaison à celui d'un échantillon préparé par couplage de l'hexyne-1 et du bromo-1 hexyne-1.

Les chromatogrammes montrent que la proportion de dodécadiyne-5,7 croît avec la température de couplage et qu'il ne s'en forme que des traces à 12°.

d) Transformations de $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2$.

Transformation directe en dinitro-2,4 phénylhydrazone. On ajoute une solution de 0,228g d'acétal dans 10 cm^3 d'éthanol à une solution de 0,20g de dinitro-2,4 phénylhydrazine, 0,4 cm^3 d'acide sulfurique concentré et 8 cm^3 d'alcool. Après 2 jours de repos à température ordinaire, le précipité est filtré, lavé avec de l'alcool et séché ; Rdt 0,10g (29%) qu'on recristallise dans un mélange de 10 cm^3 d'alcool et 10 cm^3 d'acétate d'éthyle. Solide jaune-orangé, F = 183-184°.

Analyse : $C_{17}H_{10}N_4O_4$

	C%	H%	N%	O%
th.	61,07	2,99	16,76	19,16
tr.	60,92	3,04	16,64	19,31

Oxydation par H_2O_2 en milieu nitrique, passage à l'acide phényl-5 pentadiyne-2,4 oïque et au phényldiacétylène.

On agite pendant 4h à la température ambiante une solution de 2g d'acétal dans 15 cm^3 d'acide acétique glacial avec 10 cm^3 d'acide nitrique à 50% en volumes et 2 cm^3 d'eau oxygénée à 55 volumes. Le milieu est dilué par l'eau, extrait à l'éther et lavé à l'eau. On isole :

- *L'acide phényl-5 pentadiyne-2,4 oïque,* après extraction de la couche éthérée par une solution de carbonate de potassium, acidification, reprise à l'éther et séchage sur Na_2SO_4. Rdt 0,25g (15%) de solide ocre-pâle F = 148° (déc.), litt. (1) F = 148° (déc.), son spectre infrarouge est bien identique à celui du même acide préparé par couplage entre l'acide propiolique et le phénylbromoacétylène.

- *Le phényldiacétylène :* la couche éthérée dont on a extrait l'acide diacétylénique par K_2CO_3 est lavée à l'eau, séchée puis l'éther est évaporé sous vide à la température ordinaire. L'huile jaune obtenue, qui brunit rapidement, présente l'odeur caractéristique du phényldiacétylène (odeur de fenouil) ; par traitement avec une solution cuproammoniacale,

elle donne 0,35g (20% par rapport à l'acétal) de phényldiacétylure cuivreux, solide jaune, F = 190-200° (inst.) avec explosion, qui est bien identique (F, spectre IR) à un échantillon préparé à partir du produit de la décarboxylation de l'acide phényl-5 pentadiyne-2,4 oïque (chauffage dans le dioxanne en présence de cuivre) réalisée selon BOHLMANN (24).

ACETAL DU PHENYL-7 HEPTATRIYNE-2,4,6 AL.

Décomposition du diéthoxy-8,8 méthyl-3 octadiyne-4,6 ol-3 : synthèse de l'acétal du pentadiyne-2,4 al. $HC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$.

Dans un petit distillateur à courte colonne Vigreux (1 rang de pointes) relié à un réfrigérant descendant puis à un piège à neige carbonique, on introduit 0,4 cm^3 de potasse méthanolique 5 N qu'on recouvre aussitôt par 3,65g d'alcool-acétal diacétylénique (0,0163 mole). Après avoir réalisé dans l'appareil un vide de 2,5 mm, le ballon est plongé dans un bain d'huile initialement à 60° que l'on chauffe progressivement jusque 80-85° : la méthyléthylcétone se condense dans le piège et l'acétal cherché dans le réfrigérant à eau (température des vapeurs au sommet de la colonne : 50 à 52°). Au cours de cette opération, le contenu du distillateur brunit fortement et il faut en fin de "distillation" enlever le bain dès qu'il se forme sur les parois du ballon une croûte noirâtre pour éviter tout risque d'explosion. Il est nécessaire d'éviter l'emploi d'une plus grande proportion de potasse (explosion avant le début de scission de l'éthynylcarbinol) et de ne pas élever la température au-dessus de 90°. On obtient 1,15g (90%) de méthyléthylcétone souillée, comme le révèle le spectre IR, de traces d'acétal du pentadiyne-2,4 al et de méthanol et 2,07g (80%) d'acétal du pentadiynal, souillé de traces de méthyléthylcétone (mais suffisamment pur pour être utilisé en synthèse). Une redistillation fournit 1,61g (65%) de liquide incolore E_{12} = 76°, $n_D^{20,8}$ = 1,4655 (litt. (3), E_{15} = 85°, n_D^{20} = 1,4708).
Spectre infrarouge : (film liquide) ; en cm^{-1} : ≡C-H : 3290 TF ;

Couplage entre l'acétal du pentadiynal et le phénylbromoacétylène.

Il est réalisé à 34°, selon le mode opératoire décrit en série diacétylénique et en utilisant 2,6 cm^3 d'éthylamine, 20 cm^3 d'éthanol, 0,03g de chlorure cuivreux et 1,4g (0,0092 mole) d'acétal du pentadiynal. L'addition d'une solution de 1,65g (0,0092 mole) de phénylbromoacétylène dans 10 cm^3 d'alcool est réalisée en 10 minutes seulement pour réduire la

réaction parasite entre l'acétal triacétylénique et l'éthylamine.

On obtient, après le traitement habituel, 2,4g d'une huile brune que l'on chromatographie sur acide silicique avec comme éluant un mélange pentane-éther (550 : 60) : les dérivés aminés sont retenus en tête de colonne et l'on obtient, en évaporant l'éluant 1,8g (76,5%) d'une huile jaune-pâle brunissant très rapidement mais que l'on peut conserver en solution éthérée à -5° durant une quinzaine de jours.

Spectre infrarouge : (film liquide) : liaisons acétyléniques en cm^{-1} 2215 (ép.f), 2197 TF et 2110 m.

Remarque : une étude préliminaire du produit brut de couplage, par chromatographie sur couche mince (silicagel MERCK; élution avec un mélange éther-pentane 7 : 60) avait permis d'observer 3 taches très apparentes après exposition aux UV.

Rf = 0,82 : $C_6H_5-(C\equiv C)_3-CH(OEt)_2$, jaune.

Rf = 0,47 : sous-produit aminé, jaune.

Rf = 0,30 : sous-produit non identifié.

Nous avons vérifié que 0,13g d'acétal purifié par chromatographie sur colonne réagit quantitativement après 18h de contact avec une solution de 0,5 cm^3 d'éthylamine aqueuse à 33% dans 3 cm^3 d'alcool pour donner le produit de Rf = 0,47.

TABLEAU VIII

R-C≡C-Br					Température	HC≡C-CH(OEt)$_2$			R-(C≡C)$_2$-CH(OEt)$_2$
R	Poids, g	Mole	Solvant, cm^3	Durée de l'addition, (minutes)		Poids, g	Mole	Solvant, cm^3	Rdt
C_6H_5	14,5	0,08	MeOH 20	60	20-25	10,24	0,08	MeOH 75	71 %
p-Cl-C_6H_4	4,2	0,02	Et_2O 20	30	26-28	2,56	0,02	Et_2O 20 EtOH 10	62 %
p-Br-C_6H_4*	5,2	0,02	Et_2O 50	25	26-28	2,56	0,02	Et_2O 10 EtOH 10	55 %
p-Me-C_6H_4	4,0	0,02	MeOH 10	30	24-29	2,56	0,02	MeOH 20	70 %
p-NO_2-C_6H_4	2,0	0,009	dioxanne 45	45	26-28	1,4	0,011	dioxanne 20	30 %
n-C_4H_9	7,5	0,046	EtOH 30	30	10-12	6,0	0,046	EtOH 30	81 %
Me, Et >C(OH)	3,54	0,02	MeOH 10	30	10-15	2,56	0,02	MeOH 10	79 %
$CH(OEt)_2$	5,3	0,02	MeOH 20	20	27-30	2,56	0,02	MeOH 10	74 %

*Lors de l'extraction du produit brut, la couche éthérée contient en suspension un précipité blanc très fin (0,15g, F = 260°) constitué probablement par le produit de duplication du *p*-bromophénylbromoacétylène, litt. (34) F = 263-264°.

TABLEAU IX

Constantes et Analyses de R-$(C\equiv C)_2$-$CH(OEt)_2$

R	Formule brute	F(MeOH) ou E/mm	C % th.	C % tr.	H % th.	H % tr.	O % th.	O % tr.	X % th.	X % tr.
C_6H_5	$C_{15}H_{16}O_2$	30-31° ; litt(11):30-31°	78,94	79,15	7,01	6,95	14,03	13,90	-	-
p-Cl-C_6H_4	$C_{15}H_{15}ClO_2$	44-45°	68,57	68,41	5,71	5,58	12,19	12,00	Cl% 13,52	13,67
p-Br-C_6H_4	$C_{15}H_{15}BrO_2$	62-63°	58,63	58,78	4,88	4,90	10,42	10,53	Br% 26,05	26,07
p-Me-C_6H_4	$C_{16}H_{18}O_2$	39,5-40°5	79,34	79,57	7,44	7,35	13,22	13,26	-	-
p-NO_2-C_6H_4	$C_{15}H_{15}NO_4$	98-100°	65,93	65,81	5,49	5,46	23,44	23,58	N % 5,13	5,10
Me, Et > C(OH)	$C_{13}H_{20}O_3$	104,5-105°/0,1 (*)	69,64	69,64	8,93	8,99	21,43	21,49	-	-
n-Bu	$C_{13}H_{20}O_2$	101,5-102°/0,7	n_D^{19} = 1,4790 ; litt.(4):$E_{0,7}$=98-99 ; n_D^{20}=1,4798							
$CH(OEt)_2$	$C_{14}H_{22}O_4$	108°/0,15	n_D^{19} = 1,4698 ; litt. (6):E_3 =140-141° ; n_D^{22}= 1,4638 litt.(11):$E_{0,5}$= 122° ; n_D^{22}= 1,459							

(*) n_D^{21}= 1,4898 ; d_4^{21}= 0,970 ; Réfraction moléculaire : th. 63,06, tr. 66,74 ; exaltation de 3,68 à comparer avec la valeur trouvée par J. NORMANT (5) pour Me-$(C\equiv C)_2$-$CH(OEt)_2$: 2,36.

CHAPITRE II

PREPARATION ET PROPRIETES DES ALDEHYDES POLYACETYLENIQUES CONJUGUES

$R-(C\equiv C)_n-CHO$

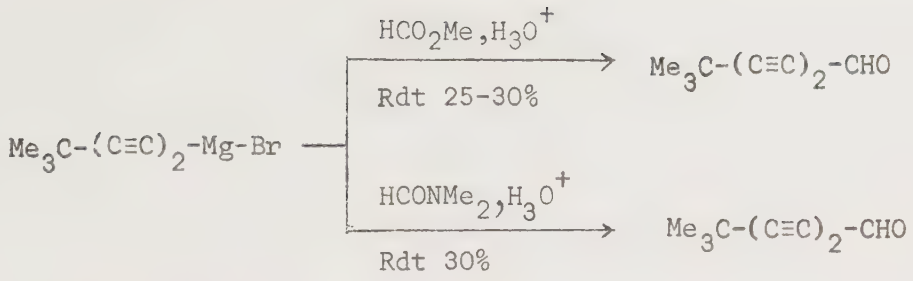
Avant nos travaux, les aldéhydes polyacétyléniques étaient des composés encore mal connus en raison d'une part des difficultés rencontrées au cours de l'hydrolyse de leurs acétals et d'autre part de leur instabilité.

Comme nous l'avons signalé (voir chapitre I), on connaissait quelques acétals polyacétyléniques généralement préparés par action de l'orthoformiate d'éthyle sur un magnésien polyacétylénique ; leur transformation en aldéhyde a été étudiée par divers auteurs :

1°) D'après BOHLMANN (3), il n'est pas possible d'obtenir un aldéhyde par hydrolyse de l'acétal éthylique du diméthyl-6,6 heptadiyne-2,4 al bien que son traitement par une solution acide de chlorhydrate de semicarbazide conduise quantitativement à la semicarbazone correspondante ; la désacétalisation peut être réalisée mais avec un très faible rendement (moins de 5 %), par échange fonctionnel avec le formyl-9 anthracène.

2°) GUSEV et KUCHEROV (4) préconisent une hydrolyse par un bref chauffage avec une solution N d'acide chlorhydrique dans un mélange eau-dioxanne : applicable à la préparation de l'hexadiyne-2,4 al et à celle du nonadiyne-2,4 al, ils ne parviennent cependant pas à isoler le dernier aldéhyde par distillation ; les auteurs insistent enfin sur "les difficultés qu'il y a à travailler avec les termes supérieurs des aldéhydes polyacétyléniques".

En raison de ces difficultés d'hydrolyse, BOHLMANN (3) puis JONES (35) proposent des préparations évitant le stade acétal :



Les rendements sont faibles et les aldéhydes obtenus peu stables : la littérature signale ainsi une explosion au cours de la distillation de l'hexadiyne-2,4 al (36), le brunissement à 20° de $Me_3C-(C\equiv C)_2-CHO$, la résinification de l'hexadiyne-2,4 dial-1,6 et de l'octène-6 diyne-2,4 al (37), l'instabilité thermique et la polymérisation rapide de l'octatriyne-2,4,6 al (7) mais ne donne aucune indication sur la nature des produits de décomposition.

Au cours de nos travaux, nous avons pu mettre au point une méthode pratique de désacétalisation de l'acétal $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2$ et mettre en évidence une curieuse réaction de duplication avec dégagement d'oxyde de carbone de l'aldéhyde correspondant ; les résultats de cette étude ont pu être ensuite généralisés à d'autres acétals et aldéhydes di- et triacétyléniques.

I - ETUDE DE LA PREPARATION ET DE LA DECOMPOSITION DU PHENYL-5 PENTADIYNE-2,4 AL : $C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-CHO$.

Cet aldéhyde ne peut être préparé à partir de son acétal éthylique par les procédés classiques: agitation avec une solution aqueuse ou hydroalcoolique d'acide sulfurique, chlorhydrique ou oxalique (38) ; à la température ambiante, l'acétal est récupéré inaltéré, à chaud, on obtient des goudrons noirâtres. Par contre, *nous avons trouvé qu'il était possible de réaliser cette désacétalisation par simple dissolution de l'acétal dans l'acide formique pur à la température ordinaire**:

$$2\ HCO_2H + C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2 \longrightarrow 2\ HCO_2Et + H_2O + C_6H_5-(C\equiv C)_2-CHO$$

* Cette observation nous a évidemment conduit à éprouver la généralité de cette méthode ; cette étude fera l'objet du chapitre IV.

Après une dizaine de minutes de contact, on obtient une solution formique de phényl-5 pentadiyne-2,4 al comme le montre l'action d'un excès de soude qui mène au phényldiacétylène isolé sous forme de sel cuivreux avec un rendement de 39% par rapport à l'acétal initial.

$$C_6H_5\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CHO + OH^- \longrightarrow C_6H_5\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}H + HCO_2^-$$

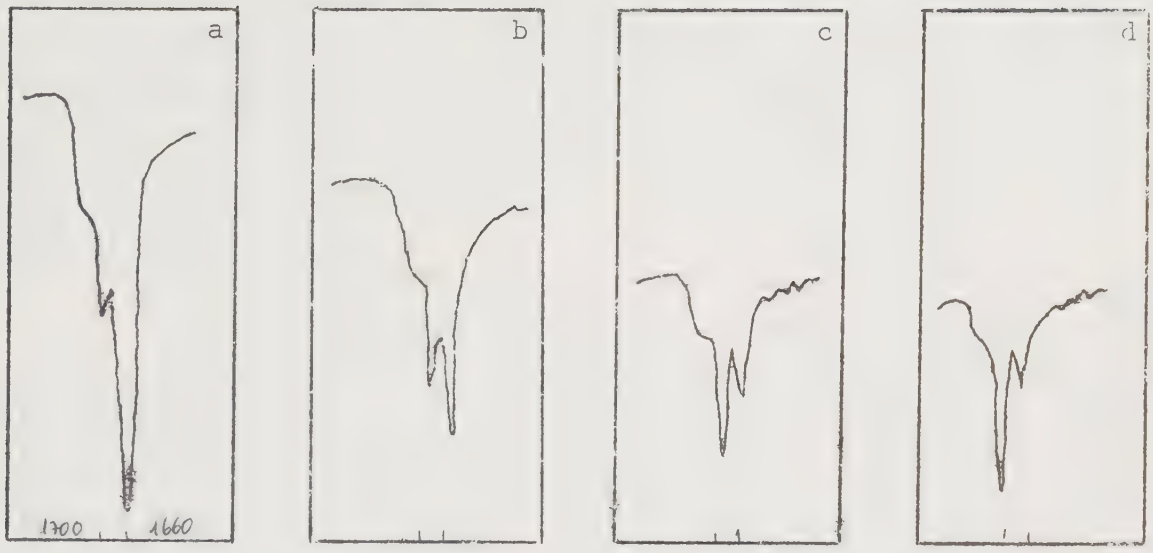
Cette propriété, non encore décrite pour les aldéhydes diacétyléniques conjugués, était attendue, étant donnée la décomposition bien connue des aldéhydes α-acétyléniques en milieu basique (39).

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO \xrightarrow{OH^-} R\text{-}C{\equiv}CH + HCO_2^-$$

Nous avons pu également utiliser la solution formique d'aldéhyde pour préparer l'acide $C_6H_5\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CO_2H$ (voir chap. IV).

Le phényl-5 pentadiyne-2,4 al est très peu stable : lorsqu'on cherche à l'isoler de sa solution formique soit par dilution, soit par évaporation de l'acide sous vide, *il se décompose avec formation d'un solide brun*, très facilement purifié par dissolution à chaud dans l'anhydride acétique d'où il recristallise sous la forme d'aiguilles jaune-vif, F = 129,5-131°5, photosensible mais parfaitement conservé à l'abri de la lumière. Nous avons pu suivre cette décomposition par spectroscopie infrarouge. L'évaporation rapide de l'acide formique sous une pression de 0,8 à 1 mm conduit à un liquide brun qui, *immédiatement* examiné en infrarouge, présente une forte bande d'absorption C=O à 1660 cm^{-1}* ; ce liquide se décompose rapidement dans la cellule de mesure avec apparition d'une seconde bande carbonyle à 1700 cm^{-1} dont l'intensité croît peu à peu tandis que, corrélativement, celle de la première diminue et que le liquide cristallise, (voir figure 1). La décomposition est pratiquement achevée au bout de 40 minutes.

(*) à 5 cm^{-1} près, appareil Infracord 137-B Perkin-Elmer.



Evolution des bandes CO lors de la décomposition de

C_6H_5-C≡C-C≡C-CHO

a : immédiatement après l'évaporation de l'acide formique.
b,c,d : après 8,20 et 36 minutes respectivement.

Fig. 1

Nous avons pu montrer que cette transformation résultait d'une réaction inattendue de décarbonylation avec duplication de l'aldéhyde diacétylénique :

$$2\ C_6H_5\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CHO} \longrightarrow C_6H_5\text{-C}\equiv\text{C-CH=C(CHO)-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}C_6H_5 + CO$$

Le dégagement de l'oxyde de carbone a pu être mis en évidence (caractérisation à l'état de CO_2 après oxydation par l'anhydride iodique) et la structure du solide formé (isolé après recristallisation avec un rendement de 51,5% par rapport à l'acétal) établie par spectroscopie et par voie chimique.

1° Etudes chimiques du produit de duplication.

Ce composé de formule $C_{21}H_{12}O$ d'après l'analyse élémentaire donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone $C_{27}H_{16}N_4O_4$.

Son oxydation par le mélange sulfochromique en milieu acétonique et à 0° mène avec un rendement de 77% à un acide $C_{21}H_{12}O_2$, solide jaune-vif

et photosensible. L'indice d'hydrogène de cet acide, déterminé à l'aide du microhydrogénateur de BROWN et BROWN en utilisant le platine comme catalyseur, correspond à la fixation de 7 moles d'hydrogène par mole. L'acide saturé formé, $C_{21}H_{26}O_2$ a été isolé après hydrogénation d'une plus grande quantité en présence de nickel de Raney.

2°. Etudes spectroscopiques.

Nous avons d'abord vérifié que les spectres du produit brut (solide brun, F = 120-125°) étaient très voisins de ceux du solide jaune-vif (F = 129,5-131°5) obtenu après recristallisation dans l'anhydride acétique pour éliminer l'hypothèse d'une action de ce solvant.

Le spectre infrarouge (solution dans CCl_4) permet de mettre en évidence les fonctions et groupements suivants (fréquence en cm^{-1}) :

- aldéhyde : CH à 2841 et 2736 f ; CO à 1705 TF et harmonique à 3375 tf ; CH à 1442 m.
- acétylénique : C≡C à 2217 et 2187 TF.
- aromatique : absorptions peu intenses, caractéristiques de C_6H_5- entre 2000 et 1750 ; CH = à 3063 et 3082 tf, C_6H_5- 1487, 1442 m et 752 TF (observable en suspension dans le nujol), 681 TF.
- éthylénique : CH = à 3020 et 3032 (ép.) tf mais on ne décèle pas la bande correspondant à la vibration d'allongement C=C.

Le spectre de RMN (solution dans $CDCl_3$, réf. interne T.M.S.) confirme la présence de :

- 10 protons aromatiques, massif centré sur $7,46.10^{-6}$
- 1 proton aldéhydique à $10,2.10^{-6}$
- 1 proton éthylénique à $7,2.10^{-6}$

Il n'y a pas de couplage entre ces deux derniers protons.

3° Formule développée.

L'analyse élémentaire et l'analyse fonctionnelle conduisent à retenir *a priori* l'une des 4 formules

C_6H_5-C≡C-CH=C(CHO)-C≡C-C≡C-C_6H_5 (I)

C_6H_5-C≡C-C(C≡C-C≡C-C_6H_5)=CH-CHO (II)

C_6H_5-CH=C=C=C(CHO)-C≡C-C≡C-C_6H_5 (III)

C_6H_5-C(C≡C-C≡C-C_6H_5)=C=C=CH-CHO (IV)

mais, il est possible, grâce aux études spectroscopiques, d'éliminer d'une part les formules (III) et (IV) car le spectre IR du produit ne présente pas la bande d'absorption à 2020-2030 cm^{-1} que l'on observe de façon très générale dans les spectres des composés cumuléniques dissymétriques (40 à 44) et d'autre part la formule (II) (et à nouveau la formule (IV))puisqu'il n'y a pas, sur le spectre de RMN, de couplage entre les protons aldéhydique et éthylénique.

Pour confirmer la structure (I) et en particulier la position du groupement -CHO, nous avons cherché à préparer par une autre voie l'acide saturé que nous avons obtenu par oxydation puis hydrogénation : cet acide est bien identique (spectre infrarouge ; F et spectres IR de l'anilide) au diphényl-1,8 carboxy-4 octane dont nous avons fait la synthèse à partir du phényl-4 butanal en utilisant un phosphorane préparé à partir du bromure de cinnamyle selon la méthode de BESTMANN et SCHULZ (45) :

$$(C_6H_5)_3P = CH\text{-}CO_2Me \xrightarrow{C_6H_5\text{-}CH=CH\text{-}CH_2Br} (C_6H_5)_3P=C(CO_2Me)\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}C_6H_5$$

$$\xrightarrow{C_6H_5\text{-}(CH_2)_3\text{-}CHO} C_6H_5\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH=C(CO_2Me)\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}C_6H_5$$

$$\xrightarrow[\text{b) hydrogénation}]{\text{a) saponification}} C_6H_5\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH(CO_2H)\text{-}(CH_2)_3\text{-}C_6H_5$$

II - GENERALISATION.

Nous avons tenté de généraliser la curieuse réaction que nous venons de décrire et dans ce but étudié la formolyse

1°- de quatre acétals aromatiques para-substitués par des groupements à effets électroniques différents

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CH(OEt)_2 \quad \text{avec} \quad X=CH_3,\ Cl,\ Br \text{ et } NO_2,$$

2°- de l'acétal aliphatique

$$n\text{-}Bu\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CH(OEt)_2\ ,$$

3°- de l'acétal triacétylénique

$$C_6H_5\text{-}(C\equiv C)_3\text{-}CH(OEt)_2.$$

Précisons tout de suite que tous les aldéhydes étudiés peuvent subir comme le phénylpentadiynal une décomposition selon l'équation générale :

$$2\ R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}CHO \longrightarrow CO + R\text{-}(C{\equiv}C)_{n-1}\text{-}CH{=}C(CHO)\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}R$$

cependant, suivant la nature du radical R et la valeur de n, la réaction est plus ou moins facile. Nous exposerons ci-après le détail de nos résultats.

1°) Aldéhydes dérivés du phényl-5 pentadiyne-2,4 al :

$p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CHO$; X = Cl, Br, Me, NO_2.

La substitution du noyau stabilise ces aldéhydes : tandis que le dérivé phénylé se décomposait au bout de quelques minutes, les aldéhydes para-substitués obtenus avec de bons rendements (90 à 94%) par action de HCO_2H sur leurs acétals sont des solides jaune-pâle, photosensibles mais suffisamment stables pour être conservés sans décomposition appréciable pendant plusieurs mois à la température ordinaire et à l'obscurité (X=NO_2, Cl, Br) ou ne se décarbonylant que très lentement dans ces conditions (X=Me). Il est par suite possible d'en faire une étude chimique et spectroscopique.
Action de la 2,4-D.N.P. : elle mène normalement aux dérivés attendus.
Oxydation : elle nous a permis de confirmer la structure de ces aldéhydes ; les acides obtenus par oxydation chromique en milieu acétonique à -5° ont été comparés (F et spectres IR) aux produits de la réaction de couplage

$$p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}Br + HC{\equiv}C\text{-}CO_2H \xrightarrow[EtNH_2]{Cu^+} p\text{-}X\text{-}C_6H_4\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CO_2H$$

obtenus avec de bons rendements : 93 (X=Me), 80 (Cl), 92 (Br) et 53% (NO_2). Notons à ce sujet, pour chacun des trois derniers acides, l'existence de deux formes allotropiques fondant avec décomposition à des températures pratiquement identiques mais possédant des spectres infrarouges très différents (solides en suspension dans le nujol, l'hexachlorobutadiène ou Kel F Oil N° 3).

Pour l'une des formes (variété 2) généralement obtenue par évaporation d'une solution éthérée, la bande carbonyle se situe vers 1670 cm^{-1}, pour l'autre forme (variété 1), préparée par recristallisation dans l'alcool dilué, elle se situe vers 1720 cm^{-1} (valeur exceptionnellement élevée pour des acides α,γ-insaturés)*. On constate en outre que les spectres infrarou-

(*) L'évaporation d'une solution de variété 1 dans l'éther conduit bien à la variété 2 et la recristallisation dans l'alcool de la variété 2 redonne bien la variété 1.

ges des deux variétés d'un même acide diffèrent surtout par la forme et la position des bandes d'absorption caractéristiques du groupement CO_2H ; cela suggère qu'aux deux variétés allotropiques correspondent deux types d'associations intermoléculaires bien distincts. Les différences spectrales présentées par les deux formes cristallines de l'acide *p*-bromophényl-5 pentadiyne-2,4 oïque sont rassemblées dans le tableau X. Nous avons vérifié que les spectres infrarouges des deux variétés mises en solution dans $CHCl_3$, la diméthylformamide ou l'éther sont bien identiques. Les caractéristiques IR de ces acides sont rassemblées dans le tableau XI.

TABLEAU X

Différences IR du groupement CO_2H entre les deux variétés de *p*-Br-C_6H_4-C≡C-C≡C-CO_2H, en suspension dans le nujol ou Kel F Oil N°3

Attribution des bandes	Variété 1	Variété 2
OH vibr. d'allongement	massif en V, max. à 2915 F	massif en U, max. à 2959 F
C=O vibr. d'allongement	1727 TF et 1645 m	1668 TF et ép. de 1685 à 1700 F
-O-H vibr. de déf. et C-O vibr. d'allongement	1408 F 1230 TF et ép. à 1221 TF	1422 TF 1258 et 1242 TF
-O-H vibr. de déf.	large, centrée sur 855 m.	large, centrée sur 885 m

TABLEAU XI

Spectres IR de *p*-X-C_6H_4-$(C\equiv C)_2$-CO_2H

(ν en cm^{-1})

X	variété 1 (nujol)				variété 2 (nujol)				solution dans $CHCl_3$		
	C≡C		CO		C≡C		C=O		C≡C		C=O
	TF	m	TF	m	TF	m	TF	ép.m	TF	m	TF
H	-	-	-	-	2223	2162	1678	-	2227	2156	1700
Me	-	-	-	-	2219	-	1674	-	2228	2158	1702
Cl	2240	2163	1729	1640	2233	2166	1667	1685 à 1700	2231	2159	1705
Br	2236	2163	1727	1645	2234	2167	1668	1685 à 1700	2229	2158	1703
NO_2	2231	2156	1722	1629	2233	2159	1667	(*)	2235	2159	1710

(*) masqué dans le début d'une autre bande d'absorption.

Action de la soude : la réaction est analogue à celle du phénylpentadiynal mais nous n'avons pu isoler les phényldiacétylènes substitués en *para* correspondants qui ne sont stables qu'en solution et se polymérisent rapidement lors de l'évaporation du solvant. Ces diynes-1,3 ont cependant pu être mis en évidence par examen de leur solution en infrarouge : on constate une grande similitude entre leurs spectres et ceux des phénylacétylènes correspondants (voir le tableau II page 9).

Spectres ultraviolets. Il nous a paru intéressant de comparer les spectres ultraviolets des aldéhydes et des acides aryldiacétyléniques correspondants : la similitude des états de conjugaison entre ces deux types de composés se traduit par des spectres voisins où les bandes d'absorption des acides se trouvent toujours à des longueurs d'onde inférieures à celles des aldéhydes (effet hypsochrome du groupement CO_2H comparé à CHO). Les éléments de cette comparaison sont donnés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Comparaison des spectres ultraviolets de

p-X-Ar-$(C\equiv C)_2$-Y avec Y=CHO et CO_2H.

Solutions dans l'éther. λ en nm, $\varepsilon.10^{-3}$.

X	Y	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2		λ_3	ε_3	λ_4	ε_4	λ_5	ε_5
Cl	CHO	272	14,2	289	14,7	(a)	309	14,8	327	12,5	(b)	
	CO_2H	268,5	14,1	279	17,5		295,5	18,2	312,5	12,6	336	2,0
Br	CHO	272,5	15,5	289	15,8	(a)	308,5	15,4	327,5	13,4	(b)	
	CO_2H	271,1	14,9	279,6	19,3		296	20,1	313,5	13,6	337	2,2
Me	CHO	272	12,3	290	12,5	(a)	311	13,8	330,5	12,6	(b)	
	CO_2H	266,5	13,0	279,5	15,6		295,5	15,9	314	11,3	333	2,3
NO_2	CHO	272	12,9(d)	300	18,5(d)		312	22,6	331	17,4	370	4,5(d)
	CO_2H	(c)		292	15,9(d)		304,5	19,8	319,7	18,1	340	5,7(d)

(a) palier horizontal centré sur : 299,5 (12,4) X=Cl ; 299,5 (13,0) X=Br
298 (11,1) X=Me

(b) le graphe D=f (λ) présente une pente faible entre 345 (5,0) et 370 (1,3).

(c) A 270, début d'absorption du massif.

(d) Inflexion.

Spectres infrarouges : On remarque :

- que la position de la bande C=O (près de 1665 cm^{-1} pour les aldéhydes en solution dans CCl_4) n'est pratiquement pas influencée par la nature du substituant greffé sur le noyau aromatique à l'inverse de ce qu'on observe avec les spectres des aldéhydes benzoïques correspondants (ν en cm^{-1}) :

X	Cl	Br	Me	NO_2
$\nu_{C=O}$	1666	1665	1664	1664

- une étonnante multiplicité des bandes d'absorption dans le domaine 2200-2100 cm^{-1} : pour chaque composé il y a trois bandes nettes dont la plus intense présente un épaulement. La présence d'une bande intense près de 1100 cm^{-1} nous a amené à envisager, pour rendre compte tout au moins partiellement de cette multiplicité, la possibilité d'une résonance de FERMI. Dans ce but, nous avons examiné les spectres IR du *p*-chlorophényl-5 pentadiyne-2,4 al en solution dans des solvants de polarité différente (cyclohexane, CCl_4, $CHCl_3$, nitrobenzène) ; *on observe effectivement d'importantes variations des intensités relatives de la bande la plus forte (2220 cm^{-1}) et de son épaulement (2200 cm^{-1}) et corrélativement de très faibles variations de la position des bandes à 2220 et 1100 cm^{-1}*. Il semble donc que l'épaulement de la bande forte soit dû à une résonance de FERMI résultant d'une perturbation de la fréquence fondamentale acétylénique à 2220 cm^{-1} par la première harmonique de la bande à 1100 cm^{-1}. Une étude plus approfondie de ce phénomène pourrait être entreprise en utilisant la méthode de FAYAT (46),(47).

Le tableau XIII rassemble les données IR des quatre aldéhydes aryldiacétyléniques étudiés.

TABLEAU XIII

Spectre IR de *p*-X-C_6H_4-C≡C-C≡C-CHO
suspension dans le nujol, ν en cm^{-1}.

X	-C≡C-C≡C-				Bande responsable de la résonance de Fermi
	TF	ép.	m	m	
Cl(*)	2230	2205 m	2165	2134	1103 F
Br	2236	2207 F	2166	2134	ép. 1105 TF
Me	2223	2202 TF	2171	2130	1103 F
NO_2	2230	2183 m	2154	2135	1102 F et ép. 1107

(*) En suspension dans l'hexachlorobutadiène.

Décomposition thermique et propriétés des produits de duplication. Bien que ces aldéhydes diacétyléniques puissent être caractérisés par un point de fusion instantanée (au banc), ils sont thermiquement instables et se décomposent brutalement lorsqu'on les chauffe à des températures comprises entre 60 et 100°, avec, dans certains essais, explosion avec flamme et formation d'une masse charbonneuse. La détermination du point de fusion instantanée est possible si l'on prend soin de l'effectuer avec de *très petits grains* de solide (des grains moins fins peuvent exploser au contact du banc) et l'on observe dans ce cas après la fusion un dégagement gazeux puis une resolidification, les points de fusion des produits de duplication étant très supérieurs à ceux des aldéhydes dont ils dérivent.

Il est possible de maîtriser la décomposition brutale et de préparer sans difficulté d'assez grandes quantités de dérivés

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH{=}C(CHO)\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}C_6H_4\text{-}X$$

en opérant en solution : ébullition pendant quelques heures d'une solution benzénique ou (cas de $X=NO_2$) toluénique.

Tous ces composés ont été purifiés par recristallisation dans l'anhydride acétique (obtention d'un seul isomère géométrique) et obtenus avec de bons rendements : 43,5% (Me), 56% (Br), 60% (Cl) et 35% (NO_2). Ce sont des solides jaunes, stables à l'obscurité mais brunissant rapidement à la lumière, caractérisables par un point de fusion instantanée avec décomposition ou, cas de $X=NO_2$, explosion. Comme nous le verrons ultérieurement, l'exposition à la lumière des solutions de ces dérivés entraîne leur isomération partielle. Leur structure a été confirmée par l'analyse élémentaire, les spectres IR (voir tableau XIV) et de RMN et surtout par la comparaison de leur spectre UV avec celui du dérivé phénylé que nous avons précédemment étudié (voir tableau XV).

Nous aborderons ultérieurement le problème de la configuration de ces molécules.

TABLEAU XIV

Caractéristiques IR de $X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH{=}C(CHO)\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}C_6H_4\text{-}X$

ν en cm^{-1}, solides en suspension dans l'hexachlorobutadiène

X	CH(CHO)		C≡C		C=O TF
			TF	F	
H	2843 f	2740 tf	2211	2179	1698
Cl	2892 tf	2782 tf	2218	2186	1699
Br	(*)	-	2218	2183	1700
Me	2837	(**)	2203	2171	1690
NO_2	2843	-	2204 (***)	2179	1693

(*) bande peu nette à 2850 cm^{-1}

(**) deuxième bande à 2740 cm^{-1} en solution saturée dans CCl_4

(***) très peu intense.

TABLEAU XV

Spectres UV de $X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH{=}C(CHO)\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}C_6H_4\text{-}X$ (X=H, Cl, Br, Me). solvant : éther, λ_{max} en nm.

X	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2	λ_3	ε_3
H	273	16800	289	15200	363,5	35500
Cl	277	18400	294	16700	371	32600
Br	278	18700	295	15800	374	40900
Me	276	18200	291	14700	376	36600

2°) Nonadiyne-2,4 al, *n*-Bu-$(C\equiv C)_2$-CHO.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude d'un des aldéhydes diacétyléniques aliphatiques déjà décrits dans la littérature afin de savoir si l'instabilité bien établie de ces composés, leur "décomposition thermique, explosion, polymérisation, résinification" n'était pas due à une facile réaction de duplication analogue à celle que nous venons de décrire pour les aldéhydes arylés. Nous avons dans ce but étudié le nonadiyne-2,4 al.

Cet aldéhyde n'a pas pu être purifié : la formolyse à température ordinaire de son acétal mène, après dilution par l'eau et extraction au tétrachlorure de carbone, à un liquide jaunâtre non distillable sans décomposition ; il a été caractérisé par spectroscopies IR, UV et de RMN et analysé sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Les études par RMN et infrarouge montrent qu'il ne se décarbonyle que lentement à la température ordinaire et à l'obscurité si on le dissout, dès sa préparation, dans un assez grand volume de CCl_4 ou de benzène (15 cm^3 par gramme) : ces solutions fraîchement préparées permettent l'obtention, par application de la réaction de Wittig (avec le triphénylcarbéthoxyméthylènephosphorane), de l'ester *n*-Bu-$(C\equiv C)_2$-CH=CH-CO_2Et déjà décrit (4). En solution concentrée ou à chaud, la décarbonylation est beaucoup plus rapide : elle est pratiquement achevée après 8 heures d'ébullition d'une solution à 7% dans CCl_4 ; cette décomposition peut être suivie en RMN par l'apparition et l'augmentation en intensité relative d'un nouveau signal CHO à $\delta = 10.10^{-6}$ et d'un triplet centré sur $6,86.10^{-6}$ attribuable au proton éthylénique de

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underline{CH}_2-C\equiv C-\underline{C}H=C(CHO)C\equiv C-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

couplé à longue distance (J=2,7 c/s) avec les protons méthyléniques du radical butyle le plus proche.

Comme l'aldéhyde de départ, le produit de duplication est un liquide peu stable qui a dû être analysé sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone. Sa structure, vérifiée par RMN est également confirmée par spectroscopie infrarouge.

3°) Phényl-7 heptatriyne-2,4,6 al, C_6H_5-$(C\equiv C)_3$-CHO.

Le seul aldéhyde triacétylénique connu à l'époque de nos travaux était l'octatriyne-2,4,6 al ; d'après BOHLMANN et collaborateurs (7), ce composé est peu stable et se polymérise par chauffage.

Nous avons entrepris l'étude de "l'éthynylogue" du phénylpentadiynal : C_6H_5-C≡C-C≡C-C≡C-CHO.

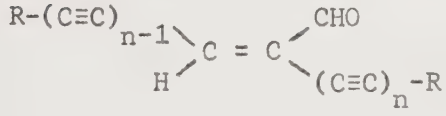
La formolyse de son acétal, effectuée à la température ordinaire, s'accompagne d'un dégagement d'oxyde de carbone avec formation d'un solide noirâtre duquel nous avons pu isoler (avec un rendement de 34% par rapport à l'acétal de départ), après lavage à l'acétate d'éthyle, un solide jaune, photosensible, F = 167-168° (déc.), explosant avec flamme par chauffage instantané au dessus de 180°. L'analyse élémentaire et les études spectroscopiques (IR et de RMN) montrent que l'on peut lui attribuer, en généralisant notre étude précédente, la formule :

$$C_6H_5\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CH=C(CHO)-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-}C_6H_5$$

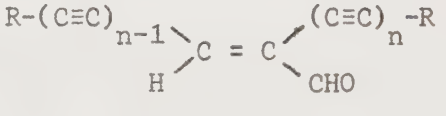
Le phénylheptatriynal est donc encore plus instable que le phénylpentadiynal et ne peut être mis en évidence même par spectroscopie infrarouge.

III - CONFIGURATION ET ISOMERISATION DES PRODUITS DE DUPLICATION $R\text{-(C}\equiv\text{C)}_{n-1}\text{-CH=C(CHO)-(C}\equiv\text{C)}_n\text{-R}$.

Bien que nous n'ayons obtenu ces composés que sous une seule forme, on peut envisager, étant donné que chacun d'eux peut exister sous deux formes isomères géométriques, la possibilité d'une isomérisation :



isomère Z



isomère E

Nous avons effectivement constaté, au cours de nos travaux, que le produit de duplication du nonadiyne-2,4 al en solution dans CCl_4 ou CS_2 *subissait une isomérisation photochimique* avec apparition sur le spectre de RMN de deux nouveaux signaux aldéhydique (singulet à $9{,}45.10^{-6}$) et vinylique (doublet à $6{,}73.10^{-6}$, J=2,5 c/s). Des constatations identiques ont été faites avec le di-*p*-tolyl-1,8 octène-3 triyne-1,5,7 (étude par RMN).

Nous comptions bien entreprendre l'étude de ces isomérisations photochimiques et déterminer la configuration de chaque isomère, lorsque parut en mars 1969 (48) un travail analogue de JONES et ses collaborateurs. A la suite de notre publication en janvier 1968 (22) sur la duplication-décarbo-

nylation du phénylpentadiynal et parallèlement à nos travaux de généralisation parus en mai 1969 (49), ces chimistes anglais ont publié une étude de la décomposition de quelques aldéhydes polyacétyléniques (hexadiyne-2,4 al, octadiyne-2,4 al, octatriyne-2,4,6 al et phénylpropynal), confirmant totalement nos résultats, c'est-à-dire une "dimérisation" avec perte d'oxyde de carbone. Ils ont, à cette occasion, résolu le problème de la configuration des isomères géométriques des "dimères" en se basant sur les déplacements chimiques des protons aldéhydiques plus déblindés dans les isomères (Z) (groupement aldéhydique en position *cis* d'une triple liaison) que dans les isomères (E) et en confirmant ces attributions par application de l'effet Overhauser.

En nous basant sur ces résultats, nous pouvons donner la configuration de nos produits de duplication. Ils présentent tous la configuration (Z) et peuvent être partiellement transformés en isomères (E) par exposition de leur solution à la lumière. Cette isomérisation a été suivie par RMN et nous donnons dans le tableau XVI les déplacements chimiques des protons aldéhydiques relatifs aux isomères (Z) et (E).

TABLEAU XVI

Déplacements chimiques (δ) des protons aldéhydiques dans les isomères (Z) et (E) de $R-(C\equiv C)_{n-1}-CH=C(CHO)-(C\equiv C)_n-R$

R-	n	δ (Z)	δ (E)	Solvant
C_6H_5-	2	10,20	9,60	$CDCl_3$
p-Me-C_6H_4-	2	10,18	9,50	CCl_4
p-Cl-C_6H_4-	2	10,25	9,56	$CDCl_3$
p-Br-C_6H_4-	2	10,26	9,63	$CDCl_3$
p-NO_2-C_6H_4-	2	10,28	9,61	$CDCl_3$
n-C_4H_9-	2	10,00	9,45	CCl_4
C_6H_5-	3	9,90	9,40	CS_2
		10,13	9,56	$CDCl_3$

IV - VUE D'ENSEMBLE.

1°) Influence de la nature de l'aldéhyde sur sa décomposition.

Nous avons vu que les aldéhydes polyacétyléniques de formule générale $R-(C\equiv C)_n-CHO$ sont obtenus rapidement et avec des rendements pratiquement quantitatifs par formolyse de leur acétal réalisée à la température ambiante.

Ces aldéhydes sont peu stables et par décomposition donnent naissance à des composés polyinsaturés bien définis.

$$2\ R-(C\equiv C)_n-CHO \longrightarrow CO + R-(C\equiv C)_{n-1}-CH=C(CHO)-(C\equiv C)_n-R$$

Nos observations permettent d'établir pour ces composés l'échelle suivante de stabilité croissante (en l'absence de solvant) :

R n	$NO_2-C_6H_4-$ 2	Cl- et Br-C_6H_4- 2	$Me-C_6H_4-$ 2	$n-C_4H_9-$ 2	C_6H_5- 2	C_6H_5- 3
état physique	solide	solide	solide	liquide	liquide	?
durée décomp. à 20° (obscurité)	faible après 2 ans	faible après 2 ans	pratiq.^{t} achevée après 6 mois	achevée après 2 jours	achevée après 1 h.	instant. non isolé

En solution, tous ces aldéhydes se décarbonylent de la même façon même à la température ordinaire et dans le même ordre de facilité croissante d'autant plus rapidement que la solution est plus concentrée.

Ces résultats nous amènent à formuler quelques commentaires :

a) Etant donnée la possibilité de passer facilement par formolyse et à basse température d'un acétal à un aldéhyde, la méthode de préparation des acétals polyacétyléniques par couplage nous paraît constituer la voie d'accès la plus pratique aux aldéhydes polyacétyléniques. Signalons à ce sujet que récemment JONES et coll. (48) ont proposé pour préparer l'hexadiyne-2,4 al, l'octadiyne-2,4 al et l'octatriyne-2,4,6 al, une oxydation des alcools correspondants avec MnO_2 activé : cette méthode conduit à un mélange de produit de départ, d'aldéhyde cherché et de produit de duplication qu'on doit séparer par chromatographie.

b) La purification par distillation des composés liquides ne doit être tentée qu'avec prudence sur les premiers termes, en opérant à une température aussi basse que possible, la décomposition par chauffage pouvant prendre une allure explosive.

c) Si on utilise les aldéhydes polyacétyléniques comme points de départ pour de nouvelles synthèses, on devra mettre en jeu des échantillons fraîchement préparés et des solutions aussi peu concentrées que possible.

2°) Mécanisme de la duplication-décarbonylation.

La décomposition ayant lieu quel que soit l'état physique de l'aldéhyde (solide, liquide ou en solution), étant indépendante de la nature du solvant et s'accélérant par chauffage jusqu'à l'explosion, nous pensons que cette réaction se fait selon un processus radicalaire et qu'elle s'apparente aux décarbonylations par thermolyse. Le produit formé pourrait par exemple résulter d'un mécanisme radicalaire du type suivant :

$$R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}CHO \longrightarrow R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}CO^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}(C{\equiv}C)_n^{\bullet} + CO$$

$$R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}CHO + R\text{-}(C{\equiv}C)_n^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}(C{\equiv}C)_{n-1}\text{-}C^{\bullet}{=}\underset{\underset{CHO}{|}}{C}\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}R$$

$$R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}CHO \longrightarrow R\text{-}(C{\equiv}C)_{n-1}\text{-}CH{=}\underset{\underset{CHO}{|}}{C}\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}R + R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}CO^{\bullet}$$

PARTIE EXPERIMENTALE

PHENYL-5 PENTADIYNE-2,4 AL C_6H_5-C≡C-C≡C-CHO ET DERIVES

I - PREPARATION ET MISE EN EVIDENCE PAR INFRAROUGE.

Dans un ballon surmonté d'un piège à neige carbonique, on dissout 0,5g d'acétal du phényl-5 pentadiyne-2,4 al dans 5 cm^3 d'acide formique. Après 15 minutes de contact, on évapore sous vide (bain=30°, pression = 1 mm). L'opération est arrêtée dès la fin de l'évaporation de l'acide formique (cessation de soubressauts) et l'on prélève *immédiatement* l'échantillon destiné à l'analyse spectroscopique (voir partie théorique). Si l'on maintient le vide après l'évaporation de l'acide formique, il se produit un dégagement gazeux et une transformation du liquide en un solide brun ; ce dernier composé (0,15g d'aiguilles jaune-vif, F = 129,5-131°5 après recristallisation dans 4 cm^3 d'anhydride acétique) est le produit de duplication dont une préparation en plus grande quantité est décrite plus loin.

II - TRANSFORMATION EN DERIVE CUIVREUX DU PHENYLDIACETYLENE.

On abandonne à l'obscurité pendant 2h à la température ambiante 1,7g d'acétal du phényl-5 pentadiyne-2,4 al (0,0075 mole) et 40 cm^3 de HCO_2H. La solution brune obtenue est versée dans un excès de soude à 10% ; on extrait à l'éther, lave à l'eau, filtre la solution éthérée qui contient des goudrons noirâtres en suspension et sèche sur Na_2SO_4. Après évaporation de l'éther sous vide, on obtient une huile brunâtre à odeur (de fenouil) caractéristique du phényldiacétylène que l'on dilue aussitôt avec de l'alcool et traite par une solution cuproammoniacale. Le précipité jaune de dérivé cuivreux du phényldiacétylène est filtré, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Rdt 0,45g (39%), F = 190-200° (inst. avec explosion).

Spectre infrarouge : il est identique à celui du même dérivé préparé par décarboxylation de l'acide phényl-5 pentadiyne-2,4 oïque selon BOHLMANN (24).

III - DIPHENYL-1,8 FORMYL-4 OCTENE-3 TRIYNE-1,5,7-(Z)

C_6H_5-C≡C-CH=C(CHO)-(C≡C)$_2$-C_6H_5.

On dissout 4,56g (0,0167 mole) d'acétal du phényl-5 pentadiyne-2,4 al dans 40 cm^3 d'acide formique et laisse reposer la solution pendant 2h30

à la température ambiante et à l'obscurité. La solution brune obtenue est jetée dans un mélange d'eau et de glace (300g) puis abandonnée durant une nuit pour que la décarbonylation soit totalement achevée.

Le solide brun surnageant est filtré sur verre fritté, séché sous vide en présence de KOH puis recristallisé dans l'anhydride acétique à l'abri de la lumière. On obtient 1,82g (65%) d'aiguilles jaune-vif photosensibles, F = 129,5-131°5.

Analyse : $C_{21}H_{12}O$

	C%	H%	O%
th.	90,00	4,29	5,71
tr.	90,08	4,40	5,80

Spectre infrarouge : voir p. 37.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : elle est obtenue par action du réactif sulfurique classique sur une solution alcoolique chaude en raison de la faible solubilité de l'aldéhyde à froid. Solide rouge vermillon, F (AcOEt + EtOH) = 194-195° (déc.).

Analyse : $C_{27}H_{16}N_4O_4$

	C%	H%	N%	O%
th.	70,43	3,48	12,17	13,91
tr.	70,43	3,46	12,26	13,76

IV - DIPHENYL-1,8 CARBOXY-4 OCTENE-3 TRIYNE-1,5,7

C_6H_5-C≡C-CH=C(CO_2H)-(C≡C)$_2$-C_6H_5.

A une solution bien agitée de 1,10g (0,0394 mole) de l'aldéhyde précédent dans 110 cm^3 d'acétone refroidie à 0°, on ajoute en 2h 2cm^3 d'une solution sulfochromique préparée à partir de 8g de CrO_3, 7 cm^3 de H_2SO_4 et 25 cm^3 d'eau. L'addition terminée, l'agitation est maintenue 2h à 0°. La solution verte est versée dans un excès d'eau glacée : le solide jaune-vif formé est filtré sur verre fritté puis dissous dans de l'éther que l'on extrait à deux reprises avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 1,25%, l'extraction de cet acide n'est en effet possible qu'en utilisant des solutions aqueuses basiques très diluées. Un traitement classique de la couche aqueuse permet d'obtenir 0,90g (77%) d'acide brut que l'on recristallise dans le benzène : Rdt 0,60g (51,5%) de solide jaune-citron F = 180-184°(déc). photosensible.

P.M. par alcalimétrie : th. 296, tr. 299,7.

Analyse : $C_{21}H_{12}O_2$

	C%	H%	O%
th.	85,13	4,01	10,81
tr.	85,17	4,10	10,84

Spectre infrarouge : solide en suspension dans Kel F Oil n°3, $\nu_{C=O}$ 1684 cm^{-1}; $\nu_{C\equiv C}$ 2179 et 2209 cm^{-1}.

Indice d'hydrogène : Déterminé à l'aide du "Brown[2] Hydro-Analyzer" de la firme Delmar, en utilisant comme catalyseur un platine préparé *in situ* par réduction de l'acide hexachloroplatinique avec une solution de borohydrure de sodium. Hydrogène fixé (à 25°) : 7 moles par mole d'acide. Le spectre IR de l'acide saturé récupéré en fin d'opération est bien identique à celui de l'acide préparé par réduction en présence de Ni de Raney (voir ci-après).

V - DIPHENYL-1,8 CARBOXY-4 OCTANE $C_6H_5-(CH_2)_3-CH(CO_2H)-(CH_2)_4-C_6H_5$ ET ANILIDE.

1°) A partir du phényl-4 butanal et du triphénylcarbométhoxycinnamylméthylènephosphorane.

a) Préparation du phosphorane.

$$2(C_6H_5)_3P = CH-CO_2Me + C_6H_5-CH=CH-CH_2Br \longrightarrow$$

$$(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CH_2-CO_2MeBr^{\ominus} + (C_6H_5)_3P = C\begin{matrix}CO_2Me \\ CH_2-CH=CH-C_6H_5\end{matrix}$$

Nous avons suivi le mode opératoire de BESTMANN et SCHULZ (45). On dissout à chaud 8,2g (0,0246 mole) de triphénylcarbométhoxyméthylènephosphorane dans 50 cm^3 de benzène anhydre puis ajoute 2,42g (0,0123 mole) de bromure de cinnamyle fraîchement distillé. On chauffe pendant 4h à reflux puis laisse refroidir et filtre sur verre fritté le précipité blanc de bromure de phosphonium (5,1g, 84% de la théorie). Le benzène est distillé sous pression réduite et l'huile jaune restante qui laisse précipiter par refroidissement le phosphorane de départ qui n'a pas réagi est dissoute dans l'hexane. Après filtration et évaporation du solvant, on récupère le triphénylcarbométhoxycinnamylméthylènephosphorane brut à l'état d'huile jaunâtre qu'on engage directement dans l'étape suivante.

b) Réaction avec le phényl-4 butanal.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant muni d'une soupape à mercure, on chauffe à reflux pendant 22h la totalité du phosphorane précédent dans 50 cm^3 de benzène anhydre avec 1,82g (0,0123 mole) de phényl-4

butanal (préparation donnée au chapître IV), sous courant d'azote sec. Après élimination du benzène sous pression réduite, on triture le résidu jaunâtre obtenu avec un mélange éther-éther de pétrole (20:35), filtre l'oxyde de triphénylphosphine insoluble qu'on agite à deux reprises avec de l'hexane. Par évaporation des filtrats on obtient 4,6g d'ester brut qu'on saponifie directement.

c) Saponification en diphényl-1,8 carboxy-4 octadiène-1,4

$C_6H_5-CH = CH-CH_2-C(CO_2H) = CH-(CH_2)_3-C_6H_5$

On chauffe à reflux jusqu'à solubilisation (2h) 4,6g d'ester avec une solution de 4,6g de potasse dans 20 cm^3 de méthanol et 20 cm^3 d'eau. Après dilution par 300 cm^3 d'eau et extraction à deux reprises à l'éther, on précipite par HCl l'acide sous forme huileuse. Par extraction à l'éther, lavage à l'eau et séchage sur Na_2SO_4, on obtient 3g d'acide brut huileux qui cristallise lentement et que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool dilué : Rdt 1,5g (40%) de solide blanc F = 68-70°. Par une nouvelle recristallisation, on obtient 1,2g (32%) de belles paillettes blanches F = 73,5-75°. P.M. par alcalimétrie : th. 306, tr. 306,7.

Analyse : $C_{21}H_{22}O_2$

	C%	H%	O%
th.	82,35	7,19	10,45
tr.	82,48	7,19	10,44

Spectre infrarouge : Suspension dans le nujol, en cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1678 TF, $\nu_{C=C}$ 1636 m, $\nu_{CH=CH\ trans}$ 965 F.

d) Hydrogénation du diphényl-1,8 carboxy-4 octadiène-1,4.

On ajoute, en 1h environ, 20g d'alliage de Ni-Al de Raney à une solution de 1,3g d'acide diénique (0,00425 mole) dans 400 cm^3 de soude à 5% maintenue à 80-90°. Après addition, on maintient l'agitation pendant 30 minutes, filtre, acidifie par HCl concentré puis extrait à l'éther. Après les traitements habituels, on obtient 0,95g d'huile jaune très pâle qui ne cristallise pas et dont le spectre infrarouge est bien en accord avec la structure prévue (échantillon liquide, $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}). Cet acide est directement transformé en anilide.

e) Anilide $C_6H_5-(CH_2)_3-CH(CONHC_6H_5)-(CH_2)_4-C_6H_5$.

La totalité de l'acide brut est chauffée à reflux pendant 1h30 avec 10 cm^3 de chlorure de thionyle ; après élimination de la majeure partie de ce dernier sous pression réduite, on dilue par 10 cm^3 de benzène anhydre qu'on distille sous 12 mm pour éliminer les dernières traces de $SOCl_2$.

Le résidu est chauffé à reflux 1/2h avec une solution de 1g d'aniline dans 20 cm^3 de benzène anhydre ; après un traitement classique on obtient 0,95g d'anilide brute qu'on recristallise dans EtOH dilué : Rdt 0,65g (59%) de solide rose très pâle, F = 80-82°5.

Analyse : $C_{27}H_{31}NO$

	C%	H%	O%	N%
th.	84,15	8,05	4,15	3,63
tr.	83,94	8,39	4,20	3,78

Spectre infrarouge : en suspension dans le nujol : ν_{N-H} 3274 et ép. 3250 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1660 cm^{-1}.

2°) A partir du diphényl-1,8 carboxy-4 octène-3 triyne-1,5,7.

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH{=}C(CO_2H)\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{7H_2} C_6H_5\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH(CO_2H)\text{-}(CH_2)_4\text{-}C_6H_5$$

On ajoute par petites pincées, en 2h, 10g d'alliage de Ni-Al de Raney à une solution de 0,60g d'acide dans 90 cm^3 de soude à 10%. Après acidification par HCl concentré, extraction à l'éther, lavages à l'eau et séchage sur Na_2SO_4, on récupère 0,30g d'huile jaune-pâle dont le spectre IR est identique à celui de l'échantillon préparé par la méthode précédente. Cet acide liquide a été directement transformé en anilide.

La totalité de l'acide brut est chauffée à reflux pendant 1h30 avec 10 cm^3 de chlorure de thionyle ; en opérant comme on l'a déjà indiqué, on obtient l'anilide brute huileuse. Par dissolution dans un mélange alcool-eau (15 cm^3 + 2 cm^3) et refroidissement à -20° pendant une nuit, on obtient 0,2g de solide rose-pâle dont le point de fusion (F = 75-78°) s'élève après une nouvelle recristallisation à 80-82°5 et n'est pas modifié après mélange avec l'échantillon préparé par la méthode précédente. Les spectres IR des deux échantillons (solutions dans CCl_4 et suspensions dans le nujol) sont également rigoureusement identiques.

ALDEHYDES *p*-X-C_6H_4-C≡C-C≡C-CHO (X = Cl, Br, Me, NO_2) ET DERIVES

I - PREPARATION.

Nous avons vérifié par chromatographie sur couche mince que les acétals correspondants étaient totalement transformés par HCO_2H. Les conditions opératoires sont données ci-dessous (tableau XVII) : on remarquera dans deux cas l'utilisation d'un solvant, l'éther, pour les acétals insuffisamment solubles dans HCO_2H. Dans les quatre cas, l'aldéhyde est isolé par dilution avec de l'eau de la solution formique (éventuellement précédée d'une évaporation de l'éther sous vide) puis séchage sous vide en présence de KOH.

TABLEAU XVII

X	acétal g	HCO_2H cm^3	Et_2O	temps(minutes)	temp.	Rdt
Cl	2,63	50	25	30	20°	94%
Br	1,00	15	10	15	20°	93%
Me	1,21	20	-	10	20°	92%
NO_2	0,69	20	-	10	45°	94%

Ces aldéhydes sont des solides jaune-pâle (assez brillants), très photosensibles (brunissement rapide), thermiquement instables. Nous les avons transformés en dinitro-2,4 phénylhydrazones à l'exception du dérivé nitré insuffisamment soluble dans l'alcool.

Les points de fusion instantanée (avec décomposition) et les analyses des aldéhydes et 2,4-D.N.P. sont rassemblées dans le tableau XVIII. Les 2,4-D.N.P. ont été recristallisées dans le mélange éthanol-acétate d'éthyle.

TABLEAU XVIII

Aldéhydes						Dinitro-2,4 phénylhydrazones					
X	F(déc.)	Analyse th. / tr.				F(déc.)	Analyse th. / tr.				
		C	H	O	X		C	H	O	N	X
Cl	115°	70,02	2,65	8,49	18,83	157°	55,36	2,44	17,36	15,19	9,63
		70,05	2,68	8,63	18,64		55,61	2,63	17,60	14,98	9,66
Br	120°	56,65	2,14	6,85	34,33	188-190°	49,39	2,18	15,49	13,56	19,37
		56,73	2,17	6,97	34,13		49,50	2,32	15,91	12,19	19,12
Me	80°	85,71	4,76	9,52	-	164-166°	62,07	3,45	18,39	16,09	-
		85,96	4,83	9,53	-		62,26	3,65	18,51	16,17	-
NO_2	146°(*)	66,33	2,51	24,12	7,03						
		65,86	2,63	23,83	6,96						

(*) explosion avec flamme.

II - ACIDES ARYLDIACETYLENIQUES *p*-X-C_6H_4-$(C\equiv C)_2$-CO_2H.

a) Par oxydation chromique des aldéhydes.

Elle a été effectuée avec le mélange sulfochromique habituel en opérant à -5 ou -10° pour éviter la coupure de la chaîne diacétylénique (obtention d'acides benzoïques). A titre d'exemple, nous donnons le mode opératoire relatif à l'oxydation du *p*-chlorophényl-5 pentadiyne-2,4 al.

On ajoute sous bonne agitation en 2h, 1,6 cm^3 (th. 1,46 cm^3) de réactif sulfochromique à une solution de 1g d'aldéhyde dans 30 cm^3 d'acétone à -5°. L'agitation est maintenue pendant 1h et la solution verte obtenue versée dans de l'eau est extraite à l'éther. Après les traitements habituels (extraction par $NaHCO_3$), on récupère 0,75g (70%) d'acide F (alcool dilué) = 226-228° (déc.).

Ces acides arylpentadiyne-2,4 oïques préparés par oxydation ont été comparés (F et spectre IR) aux acides préparés par couplage.

b) Par couplage entre l'acide propiolique et les phénylbromoacétylènes (pour 10^{-2} mole).

A une solution préparée à partir de 20 mg de Cu_2Cl_2, 10 cm^3 d'alcool ou de dioxanne (X=NO_2) 2,6 cm^3 de solution aqueuse d'éthylamine à 33% et une pincée de NH_2OH, HCl, on ajoute une solution de 0,7 g d'acide propiolique (10^{-2} mole) avec 2,6 cm^3 de solution de $EtNH_2$ dans 10 cm^3 d'alcool ou de dioxanne et éventuellement (cas de X=Cl et X=Br) 20 cm^3 d'éther. Après homogénéisation, le milieu est porté à 30-33° puis on introduit goutte à goutte le dérivé bromé en solution (pour la nature du solvant, voir le tableau XIX), en rajoutant, si nécessaire, du réducteur. L'acide, isolé par les procédés habituels, est recristallisé dans l'alcool dilué.

Remarque : Il est absolument nécessaire de suivre ce mode opératoire, une interversion dans l'ordre d'introduction des réactifs ($HC\equiv C-CO_2H$ et Cu^+) pouvant amener des diminutions de rendements très importantes.

TABLEAU XIX

$$p\text{-X-}C_6H_4\text{-}C\equiv C\text{-Br} + H\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2H \longrightarrow p\text{-X-}C_6H_4\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CO_2H$$

X	$H-C\equiv C-CO_2H$	$p\text{-X-}C_6H_4\text{-}C\equiv C\text{-Br}$				$p\text{-X-}C_6H_4\text{-}(C\equiv C)_2\text{-}CO_2H$	
	10^{-2} mole	10^{-2} mole	Solvant	qté(cm^3)	durée add.	F(déc)	Rdt
H*	3,3	3,0	EtOH	20	40 min.	146-148°	80%
Cl	1,0	1,0	Et_2O	20	20 min.	226-228°	80%
Br	1,1	1,1	Et_2O	30	30 min.	238-240°	92%
Me	1,0	1,0	EtOH	10	20 min.	236-238°	93%
NO_2	0,7	0,7	diox.	50	40 min.	235-238°	53%

(*) Déjà préparé par CHODKIEWICZ (1), par couplage entre le phénylacétylène et l'acide bromopropiolique, Rdt 75%, F (chloroforme + cyclohexane) = 148° (déc.).

P.M. par alcalimétrie : (X, th., tr.) : Cl, 204,5, 204 ; Br, 249, 248 ; Me, 184, 185,5 ; NO_2, 215, 223.

III - PRODUITS DE DUPLICATION *p*-X-C_6H_4-C≡C-CH=C(CHO)-$(C\equiv C)_2$-C_6H_4-X-*p*. ISOMERES (Z).

On chauffe à reflux pendant 1 à 3h 0,5 à 1.10^{-2} mole d'aldéhyde diacétylénique dissous dans 20 à 40 cm^3 de benzène ou de toluène ($X=NO_2$) à l'abri de la lumière. Après refroidissement on filtre sur verre fritté le produit jaune qui a précipité et le recristallise dans l'anhydride acétique. Les rendements, constantes et analyses sont donnés dans le tableau XX.

Tous ces composés sont des solides jaune-vif ou plus sombre ($X=NO_2$), photosensibles (brunissement). En solution, à la lumière solaire, ils s'isomérisent partiellement (voir le tableau XVI p. 48).

TABLEAU XX

X-C_6H_4-C≡C-CH=C(CHO)-$(C\equiv C)_2$-C_6H_4-X

X	Rdt	F déc.	Analyse élémentaire, th., tr.							
			C%		H%		O%		X%	
Cl	60%	228-230°	72,20	71,89	2,86	2,82	4,58	5,10	Cl 20,34	20,77
Br	55,5%	242-244°	57,53	57,75	2,98	2,45	3,65	3,89	Br 36,53	36,31
Me	43,5%	163-166°	89,61	89,26	5,19	5,06	5,19	5,35	-	-
NO_2	35%	218-228° (expl.)	68,11	68,14 67,81	2,70	2,91 2,79	21,62	21,48	N 7,61	7,48

IV - DI-*p*-CHLOROPHENYL-1,8 CARBOXY-4 OCTENE-3 TRIYNE-1,5,7.

Cl-C_6H_4-C≡C-CH=C(CO_2H)-$(C\equiv C)_2$-C_6H_4-Cl

Par oxydation de 0,33g d'aldéhyde correspondant dans 60 cm^3 de diméthylformamide à 0° avec 0,55 cm^3 de réactif sulfochromique habituel, on obtient 0,10g (30%) d'acide brut qu'on recristallise dans le benzène. F=246-248° (déc.) solide jaune-vif sensible à la lumière, soluble dans les solutions *très diluées* de carbonate de potassium.

Analyse : $C_{21}H_{10}Cl_2O_2$		C%	H%	Cl%	O%
	th.	69,04	2,74	19,45	8,76
	tr.	68,87	2,76	19,38	8,28

NONADIYNE-2,4 AL *n*-Bu-C≡C-C≡C-CHO ET DERIVES

I - PREPARATION.

On abandonne à l'obscurité, pendant 1/2h, une solution de 1,75g de l'acétal correspondant dans 10 cm^3 d'acide formique. Après dilution avec de l'eau, on extrait par 200 cm^3 de CCl_4, lave à l'eau à trois reprises pour bien éliminer HCO_2H et sèche *rapidement* sur $CaCl_2$. On évapore sous pression réduite à l'évaporateur rotatif (bain : 40°) afin d'éliminer la majeure partie du formiate d'éthyle jusqu'à ce qu'il reste environ 15 cm^3 de solution dans le ballon.

Cette solution peut être directement étudiée en RMN et IR. L'évaporation du tétrachlorure conduit à une huile jaunâtre qui pétille (perte de CO) à température ambiante et que l'on utilise immédiatement pour l'étude de UV et la préparation de la 2,4-D.N.P.

Spectre infrarouge : solution dans CCl_4,
$\nu_{C\equiv C}$ 2236 TF, 2212 ép. m, 2179 f, 2138 F. $\nu_{C=O}$ 1668 cm^{-1}.

Spectre de RMN : solution dans CCl_4, réf. interne T.M.S.
δ_{CHO} $9,38.10^{-6}$ (singulet).
Pour le radical butyle, 3 massifs complexes présentant un maximum à 2,55, 1,71 et $1,10.10^{-6}$.

Spectre ultraviolet : solution dans l'alcool. λ_{max} en nm,(ε) :
235 (756), 244 (790), 258,5 (1100), 273,5 (1390), 289,5 (1320), 308,5 (780) et inflexion horizontale à 328,5 (580). Pour l'hexadiyne-2,4 al, GUSEV et KUCHEROV (4) donnent les λ_{max} (sans ε) suivants : 242, 256, 271, 287.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : Rdt 73%, belles aiguilles jaune-orangé, F (EtOH) = 78-79°.

Analyse : $C_{15}H_{14}N_4O_4$		C%	H%	N%	O%
	th.	57,32	4,46	17,83	20,38
	tr.	57,44	4,69	17,58	20,46

II - UNDECENE-2 DIYNE-4,6 OATE D'ETHYLE-(E) *n*-Bu-$(C\equiv C)_2$-CH=CH-CO_2Et.

On abandonne pendant 30 minutes 2,08g (0,01 mole) d'acétal du nonadiynal dans 15 cm^3 d'acide formique. Après dilution à l'eau, on extrait par 40 cm^3 de benzène, lave à l'eau à 3 reprises et sèche *rapidement* sur $CaCl_2$; cette solution benzénique de nonadiyne-2,4 al est ajoutée à une solution de 3,6g (0,010 mole) de triphénylcarboéthoxyméthylènephosphorane dissous dans 60 cm^3 de benzène. La température du milieu s'élève de 30 à 36°. Après un repos d'une heure à la température ambiante, on chauffe 1/2h à reflux. Le solide blanc obtenu après évaporation du benzène est épuisé à plusieurs reprises avec de l'hexane pour dissoudre l'ester. Les dernières traces d'oxyde de triphénylphosphine sont éliminées par filtration sur une petite épaisseur d'alumine. Rdt 1,1g (50%) de liquide jaune-pâle, $E_{0,8}$=112-114°, $n_D^{20,8}$=1,5451 ; litt. (4) $E_{0,7}$ = 105-106°, n_D^{20} = 1,5451.

Spectre infrarouge : liquide, en cm^{-1}.

$\nu_{C=C}$ 1617 TF, $\nu_{C=O}$ 1711 et 1728 TF, $\nu_{C\equiv C}$ 2141 f et 2234 TF, $\nu_{CH=CH\ trans}$ 958 TF

litt. (4):état de l'échantillon non précisé,$\nu_{C=C}$ 1612, $\nu_{C=O}$ 1718, $\nu_{C\equiv C}$ 2174 et 2258, $\nu_{CH=CH\ trans}$ 957 f.

Spectre ultraviolet : en solution dans l'alcool, λ_{max} en nm.

224,5, 259 ép., 274 ép., 288,5, 300,6; litt. (4) 224,0, 257 ép., 271 ép., 288, 300,6.

III - FORMYL-8 HEXADECENE-7 TRIYNE-5,9,11- (Z).

n-Bu-C≡C-CH=C(CHO)-$(C\equiv C)_2$- *n*-Bu.

Il est obtenu par chauffage à reflux et à l'obscurité pendant 7h d'une solution à 15% de nonadiyne-2,4 al dans le tétrachlorure de carbone (décomposition suivie par RMN). Par évaporation du solvant, on obtient une huile brune que l'on n'a pu réussir à purifier : décomposition par chromatographie sur colonne d'alumine, isomérisation partielle sur colonne d'acide silicique (avec un mélange pentane-éther comme éluant). Cet aldéhyde de configuration (Z) a été caractérisé par IR, RMN et UV.

Spectre infrarouge : en solution dans CCl_4, en cm^{-1}.

$\nu_{C\equiv C}$ 2202 TF, 2229 TF, ép. 2247 F ; $\nu_{C=O}$ 1693 et ép. 1700 TF.

Spectre ultraviolet : en solution dans l'éther, λ_{max} en nm (ε . 10^{-3}).
242 (8,4), 255 (8,9), 271 (8,5), 323 (11,7).
pour le formyl-5 décène-4 triyne-2,6,8-(Z), JONES et coll. (48) donnent :
227 (4,5), 239 (6,1), 251 (6,2), 260 ép., 268 (4,7) et 319 (15,6).
Spectre de RMN : solution dans CCl_4, réf. interne T.M.S.
$\delta_{CHO} = 10.10^{-6}$ singulet, $\delta_{CH=C} = 6,86.10^{-6}$ triplet, J = 2,7 c/s.
n-C_4H_9 : trois massifs, multiplets complexes, maximum à δ=2,38, 1,60 et $1,98.10^{-6}$.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Elle a été purifiée par filtration de sa solution dans un mélange pentane-éther sur une colonne d'alumine de 2cm de hauteur puis par recristallisation dans le mélange éthanol-acétate d'éthyle. Rdt 24%, beaux cristaux orange F = 106-108° (déc.).

Analyse : $C_{23}H_{24}N_4O_4$

	C%	H%	N%	O%
th.	65,71	5,71	13,33	15,24
tr.	65,83	5,94	13,26	15,28

Etude de l'isomérisation photochimique (Z) ⇌ (E)

Le séjour des solutions de formyl-8 hexadécène-7 triyne-5,9,11-(Z) dans CCl_4 ou CS_2 pendant 40h à l'obscurité et à la température ambiante n'entraîne pas de modification du spectre de RMN.

Le séjour de ces mêmes solutions à la lumière pendant 2 jours entraîne l'apparition de deux nouveaux signaux aldéhydique et vinylique aux dépens des précédents (δ en 10^{-6}) :
diminution de : δ_{CHO} 10,00 (singulet) $\delta_{CH=}$ 6,86 (triplet) J= 2,7 c/s,
apparition de : δ_{CHO} 9,45 (singulet) $\delta_{CH=}$ 6,73 (triplet) J= 2,5 c/s ;
en l'absence de solvant, l'isomère (Z) brunit davantage à la lumière mais ne s'isomérise pas.

FORMOLYSE DE L'ACETAL DU PHENYL-7 HEPTATRIYNE-2,4,6 AL :

DIPHENYL-1,12 FORMYL-6 DODECENE-5 PENTAYNE-1,3,7,9,11,-(Z)

C_6H_5-(C≡C)$_2$-CH=C(CHO)-(C≡C)$_3$-C_6H_5.

On agite pendant 20 minutes 2,7g d'acétal du phényl-7 heptatriyne-2,4,6 al dans 20 cm^3 d'acide formique. Un solide noirâtre précipite tandis que se dégage de l'oxyde de carbone. On dilue d'eau et laisse reposer une nuit, filtre, essore, et lave à 4 reprises le solide noir avec 30 cm^3 d'acétate d'éthyle refroidi à 0°. On récupère 0,60g (34%) de solide ocre-jaune insoluble, que l'on peut recristalliser dans l'acétone, F=166-167° (déc.) explosant avec flamme par chauffage instantané au dessus de 180°.

Analyse : $C_{25}H_{12}O$

	C%	H%	O%
th.	91,46	3,66	4,88
tr.	91,31	3,52	5,12

Spectre infrarouge : solide, en suspension dans l'hexachlorobutadiène, en cm^{-1}, $\nu_{C\equiv C}$ 2201 ép. m, 2189 F, 2177 F ; $\nu_{CH(CHO)}$ 2842 f ; $\nu_{C=O}$ 1701 TF.

Spectre de RMN : solution dans le sulfure de carbone, réf. interne T.M.S. δ_{CHO} $9,90.10^{-6}$, $\delta_{CH=C}$ $6,93.10^{-6}$, signaux du noyau aromatique apparaissant à l'état de multiplet à $7,33.10^{-6}$.

Isomération photochimique (Z) ⇌ (E)

Par RMN : en solution dans $CDCl_3$, réf. interne T.M.S. Mélange d'isomères (Z) et (E) (respectivement 20 et 80%) après séjour à la lumière pendant 24h environ, δ en 10^{-6} :

(Z) δ_{CHO} 10,18 (singulet) ; $\delta_{CH=}$ 7,11 (singulet)

(E) δ_{CHO} 9,56 (singulet) ; $\delta_{CH=}$ 6,96 (singulet)

massif aromatique centré sur 7,46.

CHAPITRE III

HYDRATATION DES ACIDES ARYLDIACETYLENIQUES CONJUGUES EN γ-HYDROXY α-PYRONES PAR L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRE

Au cours de l'étude des acides aryldiacétyléniques conjugués de formule

$$p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{H} \quad (\text{X=H, Me, Cl, Br, NO}_2)$$

décrits dans le chapitre précédent, nous avons constaté que certains d'entre eux se dissolvaient dans H_2SO_4 concentré en donnant une solution brune de laquelle précipitent, par décomposition avec de la glace, de nouveaux composés correspondant à l'addition d'une molécule d'eau.

On peut prévoir, à la suite de très nombreux travaux consacrés à l'hydratation des composés monoacétyléniques (*) l'orientation de l'addition d'une molécule d'eau en fonction de la nature des deux groupements portés par la triple liaison (nous n'envisageons ici que l'hydratation en milieu acide).

a) Lorsque la liaison acétylénique est nettement polarisée, par exemple R donneur, R' attracteur, on n'obtient qu'un seul produit d'addition dans lequel la fonction cétonique se trouve toujours en β du groupement attracteur (R'=H, CO_2H, CO_2R'', $CONH_2$, CN, CF_3, CHO, CO-R'').

$$\text{R-C}\equiv\text{C-R'} \xrightarrow{H^+} \text{R-C}^{\oplus}\text{=CH-R'} \xrightarrow{H_2O} H^+ + \text{R-C(OH)=CH-R'} \rightleftharpoons \text{R-CO-CH}_2\text{-R'}$$

Notons à ce sujet que les auteurs qui ont étudié l'hydratation sulfurique de l'acide phénylpropiolique et de ses dérivés *para*-substitués ont montré que dans tous les cas il y avait formation d'un acide β-cétonique pouvant se décarboxyler en acétophénone.

$$\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{H} \xrightarrow{H_3O^+} \text{X-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{-CO}_2\text{H} \xrightarrow{-CO_2} \text{X-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$$

(*) Plusieurs articles bibliographiques rassemblent les données de la littérature (50 à 52).

Il faut donc admettre que le groupement CO_2H impose l'orientation de l'addition de l'eau même en présence d'un substituant X très électroattracteur tel que NO_2 (53).

b) Lorsque la liaison triple est faiblement polarisée, par exemple en raison de la compensation des effets de R et R', on peut obtenir deux cétones :

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' \xrightarrow{H^+} \begin{cases} R\text{-}\overset{\oplus}{C}{=}CH\text{-}R' \xrightarrow{H_2O} H^+ + R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}R' \\ R\text{-}\overset{\oplus}{C}H{=}C\text{-}R' \xrightarrow{H_2O} H^+ + R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R' \end{cases}$$

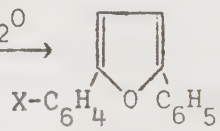
Les exemples d'hydratation des composés di- ou polyacétyléniques conjugués $R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}R'$ sont beaucoup moins nombreux, ils montrent cependant que la nature des produits obtenus dépend, comme dans le cas précédent, de la nature de R et R' : obtention selon le cas d'un seul dérivé β-dicétonique (I) ou d'un mélange de β et γ-dicétones en proportions variables: (I), (II) et (III) ; il ne se forme que rarement une α-dicétone.

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' \longrightarrow \begin{cases} R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}R' & (I) \\ R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R' & (II) \\ R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R' & (III) \end{cases}$$

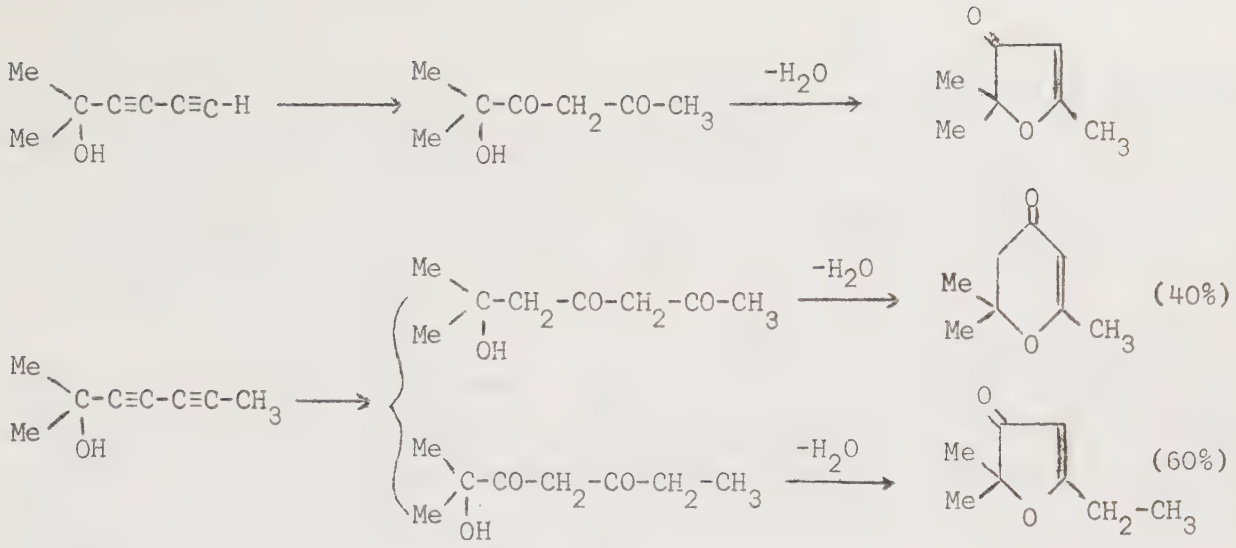
Il faut toutefois noter que ces β ou γ-dicétones ne sont souvent que des produits intermédiaires se transformant dans les conditions de la réaction avec, par exemple, formation de composés hétérocycliques. La littérature signale ainsi :

- la cyclisation des γ-dicétones résultant de l'hydratation des diaryl-1,4 butadiynes (54,55)

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{H_3O^+} \begin{cases} X\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \\ X\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} \end{cases}$$

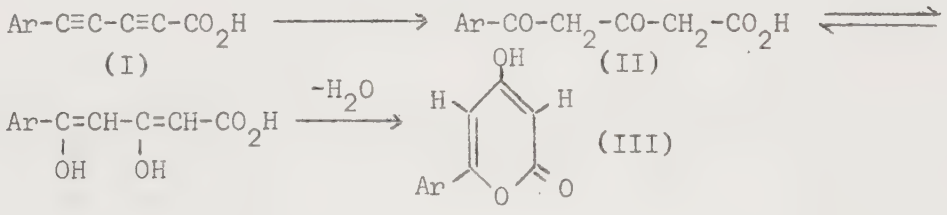


- la cyclisation de certaines β-dicétones dérivées d'alcools diacétyléniques (56).



RESULTATS DE NOS TRAVAUX

Nous avons trouvé que certains acides aryldiacétyléniques (I) pouvaient conduire avec d'excellents rendements aux γ-hydroxy α-pyrones (III) par hydratation sulfurique ; leur formation s'interprète aisément si l'on admet que la présence du groupement CO_2H oriente l'hydratation vers la formation intermédiaire d'un acide β,δ-dicétonique (II).



Nous avons d'abord étudié en détail le composé d'hydratation de l'acide (I) Ar=*p*-chlorophényle puis, après avoir établi sa structure (III) par voie chimique et par spectroscopie, tenté quelques essais de généralisation à des acides différemment substitués.

Signalons tout de suite, parce que ces propriétés ont orienté nos recherches dans une mauvaise direction, que les pyrones (III) ont des propriétés acides marquées (solubilisation dans les solutions de $NaHCO_3$, dosage possible par la soude en présence de phénol-phtaléine) alors qu'elles ne donnent aucune coloration avec le chlorure ferrique (57). De plus, le spectre IR de (III), Ar= *p*-chlorophényle, est assez trompeur car il présente de fortes bandes d'absorption entre 3100 et 2500 cm^{-1} que l'on pourrait être tenté d'attri-

buer aux vibrations d'allongement O-H d'un groupement CO_2H, les énols ne présentant généralement dans cette région que des bandes peu intenses.

I - Transformation de l'acide *p*-chlorophényl-5 pentadiyne-2,4 oïque en hydroxy-4 *p*-chlorophényl-6 α-pyrone.

L'hydroxypyrone (III) (Ar=*p*-chlorophényle) est facilement obtenue sous forme d'un hydrate renfermant une molécule d'eau avec un excellent rendement (95%) par simple dissolution de l'acide diacétylénique dans H_2SO_4 concentré puis, après un repos de 4h à température ordinaire, dilution par un mélange d'eau et de glace : aiguilles jaune-pâle que l'on déshydrate très facilement par chauffage à 100-120° pendant quelques heures.

Nous avons préparé le dérivé acétylé de cette hydroxypyrone par action de l'anhydride acétique et son éther méthylique par action de CH_3OH en présence de HCl gazeux (Rdt 47%). Cet éther, recristallisé dans le mélange cyclohexane -CCl_4, existe sous deux formes allotropiques d'habitus (au microscope) très différents : F=137-140° (aiguilles) et 150-152° (aspect fibreux) ; le premier point de fusion n'est observable qu'au banc (fusion instantanée suivie d'une resolidification), le solide subissant par chauffage lent (microscope à platine chauffante) une transformation allotropique vers 120-130°. Une troisième variété (tablettes F=155°) peut être obtenue en laissant refroidir le liquide après fusion à 152°.

Etablissement de la structure de l'hydroxypyrone (III) (Ar=*p*-Cl-C_6H_4).

Elle résulte des études suivantes :

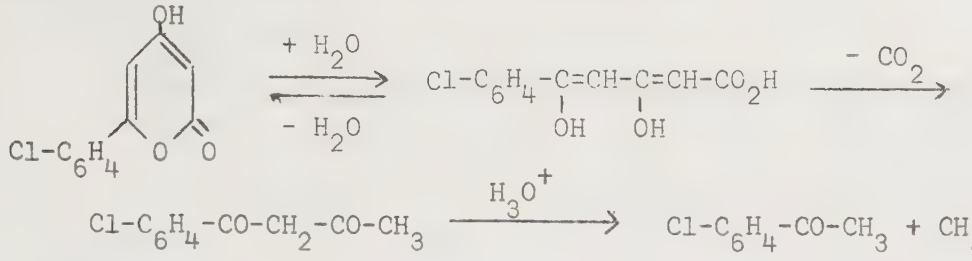
a) analyses élémentaires et détermination des masses moléculaires par alcalimétrie pour (III) et son dérivé acétylé, par cryoscopie et osmométrie thermoélectrique pour le dérivé acétylé et l'éther méthylique.

b) spectre de RMN, présence pour l'hydroxypyrone et ses dérivés de 4 protons aromatiques et de deux protons éthyléniques faiblement couplés (système AX, J=2,0 c/s). Le proton énolique de (III) donne un signal large et écrasé centré sur $9,5.10^{-6}$ (solution dans le diméthylsulfoxyde deutérié).

c) oxydation permanganique : obtention d'acide *p*-chlorobenzoïque (Rdt 68%).

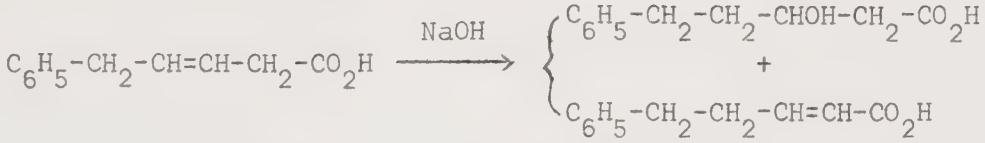
d) dégradation : en milieu acide (distillation d'une suspension du composé (III) dans HCl à 50% de façon à entraîner les composés volatils au fur et à mesure de leur formation), obtention de *p*-chlorobenzoylacétone

(Rdt 41%) et d'un peu de *p*-chloroacétophénone.

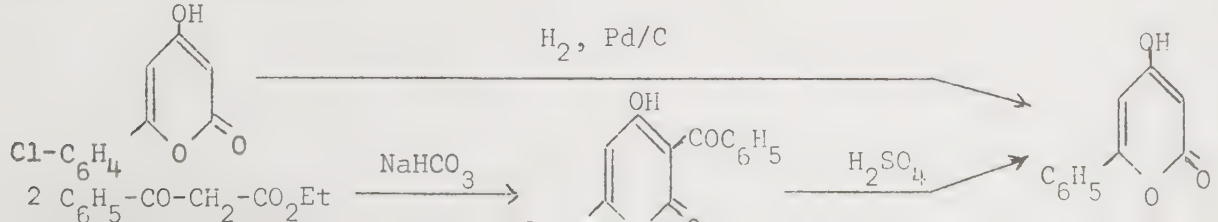


la dégradation peut être également observée en milieu basique (ébullition pendant 4h avec une solution de soude à 15%) mais dans ce dernier cas on ne peut isoler que les produits de coupure alcaline de la β-dicétone, acide *p*-chlorobenzoïque et *p*-chloroacétophénone (58).

e) hydrogénation : en présence d'une grande quantité de nickel de Raney et d'un excès de soude ou par addition d'alliage de nickel-aluminium de Raney à une solution sodique chaude de (III), obtention d'un hydroxyacide identique (F et spectre IR) à l'acide hydroxy-3 phényl-5 pentanoïque que nous avons préparé par hydratation de l'acide phényl-5 pentène-3 oïque selon FITTIG et HOFFMANN (59) :



Il restait, après ces études, à confirmer définitivement la structure, la littérature (60) attribuant à l'hydroxy-4 *p*-chlorophényl-6 α-pyrone préparée par une méthode tout à fait différente un point de fusion très différent du nôtre, F (nitrobenzène) = 292° (déc.) au lieu de F (alcool dilué) =250-252° (déc.) pour notre dérivé et ne signalant pas l'existence d'un hydrate. Cette confirmation a pu être obtenue en hydrogénant le composé en présence de charbon palladié comme catalyseur : dans ces conditions, la réduction est pratiquement limitée à la seule hydrogénolyse du chlore aromatique et l'on obtient l'hydroxy-4 phényl-6 α-pyrone qui possède bien les constantes décrites dans la littérature et qui est bien identique (F et spectre de RMN) à un échantillon préparé à partir de benzoylacétate d'éthyle selon la méthode de ARNDT et collaborateurs (61).



II - Généralisation.

Nous n'avons effectué l'étude approfondie que des dérivés X = H et Br.

Dans le cas de X = Br, nous avons obtenu sans difficulté (Rdt 89,5%) l'hydroxypyrone attendue sous la forme d'un hydrate facilement déshydraté par chauffage.

Dans le cas de X = H par contre, nos premiers essais se sont soldés par des échecs : explosion de l'acide acétylénique au contact de H_2SO_4 concentré lorsqu'on l'introduit à l'état de grains insuffisamment broyés ou obtention d'un produit supérieur (P.M. par alcalimétrie 340 au lieu de 188) présentant une bande acétylénique en IR et dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Nous avons pu cependant réaliser la transformation espérée en utilisant un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique ; l'hydroxypyrone obtenue avec un rendement de 81,5% est bien identique à celles que nous avions obtenues par déshalogénation de la *p*-chlorophényl-6 hydroxy-4 α-pyrone et à partir du benzoylacétate d'éthyle.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - HYDROXY-4 *p*-CHLOROPHENYL-6 α-PYRONE.

1°) Préparation.

On dissout 3g d'acide *p*-chlorophényl-5 pentadiyne-2,4 oïque dans 40 cm^3 d'acide sulfurique concentré (d = 1,83) à la température ambiante et abandonne pendant 4h. La solution brune obtenue est versée sur de la glace pilée. Après filtration et de nombreux lavages à l'eau glacée, le solide blanchâtre récupéré est séché à l'étuve (100-120°) pendant 1h30. Rdt 3,1g (95%) d'hydroxypyrone anhydre F=250-252° (déc.).

Un gramme de ce produit brut est dissous à chaud dans de l'alcool dilué, après un traitement au noir animal on obtient, après cristallisation, filtration et séchage à l'air à 30-35°, 0,7g de monohydrate à l'état d'aiguilles jaune-pâle brillantes, F=250-252° (déc. inst.) ; un examen au microscope à platine chauffante montre que ces aiguilles ternissent et changent de forme entre 85 et 100° (déshydratation).

P.M. par alcalimétrie du monohydrate : th. 240,5, tr. 239,5.

Le séchage de 340,6 mg d'hydrate à 120° jusqu'à poids constant fournit 313,6 mg de produit anhydre (perte d'eau : th. 26 mg, tr. 27 mg) : aiguilles blanchâtres sans éclat, F = 250-252° (inst.) ; litt. (60) F (nitrobenzène) = 292° (déc.).

Analyse : (dérivé anhydre)

		C%	H%	Cl%	O%
$C_{11}H_7ClO_3$	th.	59,32	3,14	15,95	21,57
	tr.	59,39	3,17	15,97	21,56

Spectre infrarouge : (suspension dans le nujol, ν en cm^{-1})

ν_{O-H} 3100 à 2500 m, ν_{CO} et $\nu_{énol}$ 1670 F, 1610 TF, 1550 TF.

Spectre de RMN : (solution dans CF_3-CO_2H, réf. interne T.M.S., δ en 10^{-6})

protons éthyléniques, 2 doublets (système AX) ; H en position 3, δ=6,04 . H en position 5, δ=6,50 ; J_{AX} = 2,0 c/s.

2°) Acétylation, acétoxy-4 *p*-chlorophényl-6 α-pyrone.

On chauffe à reflux pendant 2h 0,7g d'hydroxypyrone anhydre dans 20 cm^3 d'anhydride acétique puis évapore à sec sous vide. Le résidu solide récupéré est dissous à chaud dans CCl_4 puis on décolore la solution par du noir animal ; Rdt 0,75g (90%) de solide jaune-crème à double point de fusion : F=102-104°(inst. au banc suivi d'une resolidification) et F (au microscope) = 112-114° qu'on peut recristalliser dans un mélange CCl_4-cyclohexane.
P.M. par alcalimétrie : th. 264,5, tr. 265,6 ; par cryoscopie (méthode de RAST) tr. 282 ; par osmométrie thermoélectrique tr. 262.

Analyse : $C_{13}H_9ClO_4$

	C%	H%	Cl%	O%
th.	58,98	3,40	13,42	24,20
tr.	58,24	3,37	13,58	24,07

Spectre infrarouge : (solution dans CCl_4) $\nu_{C=O}$ 1780 F et 1738 cm^{-1} TF.
Spectre de RMN : (solution dans CCl_4, réf. interne T.M.S., δ en 10^{-6}), protons éthyléniques, deux doublets (système AX) à 6,04 (H en position 3) et 6,50 (H en position 5) ; J_{AX} = 2,0 c/s. δ_{CO-CH_3}=2,28 (singulet).

3°) Ethérification, méthoxy-4 *p*-chlorophényl-6 α-pyrone.

On fait barbotter un courant d'acide chlorhydrique sec dans une suspension de1g d'hydroxypyrone anhydre dans 20 cm^3 de méthanol anhydre chauffé à reflux. Après 1h, le solide se dissout et on obtient une solution jaune que l'on refroidit , verse dans un excès d'eau glacée et extrait à l'éther. Après traitement de la solution éthérée par une solution de $NaHCO_3$, lavages à l'eau et évaporation des solvants, on obtient 0,95g de résidu constitué par un solide blanc et une huile jaune qu'on a éliminée par dissolution dans un mélange pentane-éther (4 : 1). Rdt 0,5g (47%) d'insoluble qu'on recristallise dans le mélange CCl_4-cyclohexane (Rdt 0,3g, 28%). Points de fusion (voir partie théorique) F=137-140° (inst. au banc, resolidification), F=150-152° et F-155° (microscope à platine chauffante).
P.M. par cryométrie (méthode de RAST), th. 236,5, tr. 236,5.

Analyse : $C_{12}H_9ClO_3$

	C%	H%	Cl%	O%
th.	60,89	3,80	15,01	20,29
tr.	61,17	3,86	15,04	20,12

Spectre infrarouge : (solution dans CCl_4), $\nu_{C=O}$ 1735 cm^{-1}.

Spectre de RMN : (solution dans CCl_4, réf. interne T.M.S., δ en 10^{-6}), δ_{OCH_3}=3,88 (singulet) ; protons éthyléniques, 2 doublets (système AX) à δ=5,43 (H en position 3) et 6,31 (H en position 5), J_{AX}=2,0 c/s.

4°) Dégradation en milieu acide.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant et d'une ampoule à brome, on porte à l'ébullition un mélange de 0,5g d'hydroxypyrone dans 150 cm^3 d'acide chlorhydrique (à 50% en volumes). Une effervescence (dégagement de CO_2) se produit et on distille le mélange en maintenant le niveau de la solution constant par des additions de HCl à 50% jusqu'à obtention de 300 cm^3 de distillat, on isole par filtration 0,18g (41%) de *p*-chlorobenzoylacétone brute, F=68-71°, litt. (57), F=72-73° puis par extraction à l'éther, 0,18g d'un mélange de *p*-chloroacétophénone et de *p*-chlorobenzoylacétone (caractérisation par IR).

5°) Dégradation en milieu basique.

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant descendant, on porte à l'ébullition une solution de 0,4g d'hydrate d'hydroxypyrone dans 50 cm^3 de soude à 10% puis distille 200 cm^3 en maintenant le niveau du liquide constant par des additions d'eau.

Après extraction à l'éther du distillat, on isole 0,05g de *p*-chloroacétophénone souillée, d'après son spectre IR de petites quantités d'impuretés hydroxylées. Par acidification du liquide jaune restant dans le ballon, on obtient 0,192g de solide jaunâtre duquel on isole par sublimation (à 180-200° à la pression atmosphérique) 0,095g (Rdt 37%) d'acide *p*-chlorobenzoïque, F=240-1°, identique à un échantillon authentique commercial. Le résidu de la sublimation est constitué par l'hydroxypyrone anhydre, souillée comme le montre le spectre IR, d'un peu d'acide *p*-chlorobenzoïque.

6°) Oxydation permanganique.

On chauffe pendant 2h et en agitant de temps en temps une suspension de 0,38g d'hydroxypyrone anhydre dans 100 cm^3 de solution de $KMnO_4$ à 4%. Après acidification par HCl à 50% on obtient un précipité blanchâtre duquel on isole par extraction à l'éther 0,18g (Rdt 68%) d'acide *p*-chlorobenzoïque.

II - ACIDE HYDROXY-3 PHENYL-5 PENTANOIQUE.

a) A partir de l'hydroxy-4 p-chlorophényl-6 α-pyrone.

On ajoute en 2h par petites pincées 5g d'alliage de nickel-aluminium de Raney à une solution de 0,5g d'hydroxypyrone anhydre dans 100 cm^3 de soude à 10% (température du milieu : 70-80°), l'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant 1h30.

Après refroidissement et filtration sur laine de verre pour éliminer le nickel, la solution est acidifiée par HCl concentré. Après plusieurs extractions à l'éther on isole 0,4g (Rdt 91%) de solide blanc, F=129-130° qu'on recristallise dans de l'eau, F=130-131°5 ; litt. (58), F=131°.
P.M. par alcalimétrie, th. 194, tr. 194.

Cet acide est identique (F, F mélange, spectre IR) à l'échantillon authentique que nous avons préparé selon la méthode de FITTIG et HOFFMANN (voir ci-dessous).

b) A partir de l'acide phényl-5 pentadiène-2,4 oïque.

- Préparation de l'acide phényl-5 pentène-3 oïque (62)

A une solution aqueuse de 1,5g d'acide phényl-5 pentadiène-2,4 oïque neutralisé par de la potasse diluée, on introduit par petites fractions sous agitation et en 4h 10g d'amalgame de sodium commercial en maintenant le milieu au voisinage de la neutralité par additions successives d'acide sulfurique N.

Après acidification, extraction par l'éther, on obtient 1,1g d'acide phényl-5 pentène-3 oïque brut F=25-31° qu'on engage directement dans l'étape suivante.

- Hydratation en acide hydroxy-3 phényl-5 pentanoïque (59).

La totalité de l'acide précédent dissous dans 25 cm^3 de soude à 10% est chauffée à reflux pendant 4 jours. Après acidification avec HCl et extractions à l'éther, on obtient un mélange d'acides phényl-5 pentène-2 oïque et hydroxy-3 phényl-5 pentanoïque ; on isole l'acide-alcool grâce à son insolubilité dans CS_2. Rdt 0,22g (18%), F=129-131° ; après recristallisation dans de l'eau F=129,5-131°5.

III - HYDROXY-4 PHENYL-6 α-PYRONE.

1°) Préparations.

a) Par réduction ménagée de l'hydroxy-4 p-chlorophényl-6 α-pyrone.

On hydrogène pendant 6h à température ambiante une solution de 2,38g d'hydrate d'hydroxy-4 *p*-chlorophényl-6 α-pyrone (0,01 mole) dans 50 cm^3 de soude 0,5 N contenant 2g de charbon palladié à 5%. L'absorption d'hydrogène est très rapide pendant les 20 premières minutes. Après filtration et lavage à l'eau du catalyseur, la neutralisation par 15 cm^3 d'acide sulfurique N permet de précipiter 1,41g (75,6%) d'hydroxy-4 phényl-6 α-pyrone, solide blanc, qu'on recristallise dans HCO_2H ; rdt 1,14g (62%) de solide blanc F(inst. au banc) supérieur à 260°. En examinant sa fusion au microscope à platine chauffante on constate un changement de forme des cristaux entre 220 et 230° (éclatement) et fusion entre 252 et 266°. Ce composé est identique (F, spectre de RMN) à celui que nous avons obtenu par les deux méthodes décrites ci-après. Cette hydroxypyrone a été déjà décrite par de nombreux auteurs, les points de fusion signalés dans la littérature s'étalent entre 235 et 266° et dépendent comme l'ont déjà signalé DJERASSI et collaborateurs (63) de la vitesse de chauffage.

P.M. par alcalimétrie, th. 188, tr. 183.

Analyse : $C_{11}H_8C_3$

	C%	H%	O%
th.	70,21	4,25	25,53
tr.	69,66	4,12	26,26

Spectre infrarouge : (suspension dans le nujol), ν_{O-H} 3100 à 2490 cm^{-1} m, $\nu_{CO \text{ et énol}}$ 1640 F, 1608, 1548 TF.

Spectre de RMN : (solution dans CF_3-CO_2H, réf. interne T.M.S., δ en 10^{-6}) protons éthyléniques, deux doublets (système AX), à δ = 6,33 (H en position 3) et δ = 7,33 (H en position 5), J_{AX} = 2,0 c/s.

Remarque : Après séparation de la pyrone, nous avons isolé du filtrat grâce à une extraction en continu avec de l'éther de petites quantités d'acide hydroxy-3 phényl-5 pentanoïque (F et spectre IR).

b) A partir du benzoylacétate d'éthyle selon ARNDT et coll. (61).

On maintient à l'ébullition une solution de 8g de benzoylacétate d'éthyle dans 8 cm^3 d'orthodichlorobenzène additionnée de 0,05g de $NaHCO_3$ jusqu'au moment où l'on recueille par distillation 1,5 cm^3 d'alcool (au bout de 2h30 environ). Par refroidissement, on observe une prise en masse due à

la cristallisation de la benzoyl-3 hydroxy-4 phényl-6 α-pyrone ; rdt après filtration et lavage à l'éther, 2,40g de solide jaune-crème (une quantité supplémentaire de 0,43g a pu être obtenue par extraction sodique du filtrat).

On additionne 1g du dérivé benzoylé brut précédent (F=165-170°) à un mélange froid de 0,6g d'eau et de 6 cm^3 de H_2SO_4 concentré et porte la solution orangée obtenue le plus rapidement possible à 140° (en plongeant le ballon dans un bain d'alliage chauffé à 160°) ; on maintient le mélange au voisinage de cette température pendant *une minute* (la coloration vire au vert-foncé puis au violet) puis refroidit rapidement en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacée avant d'en verser le contenu sur de la glace pilée ; il se précipite un mélange d'acide benzoïque et d'hydroxypyrone (0,985g) que l'on sépare par un traitement par l'alcool à chaud : en utilisant 0,45g du mélange et 8cm^3 d'alcool à 95°, on obtient ainsi par cristallisation après séparation de l'insoluble, 0,20g de pyrone F (examiné au microscope) = 255-260° avec changement d'aspect entre 220 et 230°, solide jaune-rosé devenant jaune au bout de quelques jours. La séparation d'avec l'acide benzoïque a pu être également réalisée par recristallisation dans HCO_2H (5 cm^3 pour 0,45g du mélange et obtention de 0,23g de pyrone F-258-265°).

c) Par hydratation de l'acide phényl-5 pentadiyne-2,4 oïque.-

On introduit sous agitation et par petites pincées 0,250g d'acide diacétylénique bien broyé dans 20 cm^3 d'acide phosphorique à 85% puis ajoute goutte à goutte en 2h 20 cm^3 d'acide sulfurique concentré (d = 1,83) de façon à ce que la température reste inférieure à 35°. On maintient l'agitation pendant 2h (jusqu'à totale dissolution du solide) puis verse la solution brune obtenue sur 100g de glace. Le précipité blanchâtre formé est abondamment lavé à l'eau glacée (250 cm^3) puis séché à 120° ; rdt 0,225g (81,5%).

2°) Acétylation, acétoxy-4 phényl-6 α-pyrone.

On chauffe à reflux pendant 4h, 0,41g d'hydroxy-4 phényl-6 α-pyrone dans 10 cm^3 d'anhydride acétique et évapore à sec. Le résidu jaune-brun (0,5g) obtenu est dissous dans CCl_4 puis on traite par le noir animal et recristallise dans un mélange CCl_4-cyclohexane. Rdt 0,27g (53,5%) de belles aiguilles jaune-pâle jaunissant et se décomposant au bout de quelques mois, F=82-85°.

Analyse : $C_{13}H_{10}O_4$

	C%	H%	O%
th.	67,82	4,35	27,82
tr.	67,23	4,31	27,52

On a vérifié que les dérivés acétylés des hydroxy-pyrones préparées par la méthode a et b étaient bien identiques.

III - HYDROXY-4 *p*-BROMOPHENYL-6 α-PYRONE.

Elle est obtenue de la même façon que le dérivé *p*-chloré ; à partir de 2,0g d'acide *p*-bromophényl-5 pentadiyne-2,4 oïque et 20 cm^3 de H_2SO_4, on obtient après un long essorage 2,05g (89,5%) de monohydrate quantitativement déshydraté après un séjour de 20 minutes à l'étuve à 120°. Par recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient des cristaux efflorescents dont on peut achever la déshydratation par chauffage à 120° ou séchage sous vide en présence de P_2O_5. L'hydroxypyrone anhydre se présente sous la forme de petites plaquettes blanches très brillantes, F supérieur à 260° (inst. au banc), F=240 à 260° (déc.) (examen au microscope à platine chauffante).

P.M. par alcalimétrie : th. 267, tr. 267,6.

Analyse : $C_{11}H_7BrO_3$

	C%	H%	O%	Br%
th.	49,44	2,62	17,97	29,96
tr.	49,69	2,80	17,86	29,83

Spectre infrarouge : (en suspension dans le nujol), ν_{O-H} 3100 à 2490 cm^{-1} m, $\nu_{CO \text{ et énol}}$ 1640 F, 1604 TF, 1543 TF.

Spectre de RMN : (en solution dans CF_3CO_2H, réf. interne T.M.S., δ en 10^{-6}), protons éthyléniques, deux doublets (système AX) à δ = 6,40 (H en position 3) et δ = 6,99 (H en position 5), J_{AX} = 2,0 c/s.

CHAPITRE IV

ACIDOLYSE D'ACETALS PAR HCO_2H

Il est possible de transformer un acétal en aldéhyde par simple dissolution dans l'acide formique commercial. Cette réaction que nous avons découverte au cours de l'étude de l'acétal du phényl-5 pentadiyne-2,4 al, (voir chapitre II) présente un certain intérêt : on sait en effet que de nombreuses méthodes de synthèses des aldéhydes conduisant dans leur avant-dernier stade à un acétal, sont parfois handicapées par les difficultés rencontrées au cours de l'hydrolyse finale dues soit à une trop grande stabilité de l'acétal, soit au contraire à sa fragilité ou à celle de l'aldéhyde en milieu acide.

Une recherche bibliographique nous a montré que cette méthode n'était pas entièrement originale : elle avait déjà été appliquée dans un brevet américain (64) au méthylal et à l'acétal éthylique de CH_3-CHO

$$R\text{-}CH(OR')_2 + 2H\text{-}CO_2H \longrightarrow R\text{-}CHO + 2H\text{-}CO_2R' + H_2O$$

mais son auteur ne semble pas avoir pressenti l'intérêt que pouvait présenter l'extension de cette méthode. Dans cette intention, nous avons étudié la formolyse d'acétals variés et en particulier d'acétals dérivés d'aldéhydes peu stables tels que les aldéhydes α-acétyléniques ou difficilement hydrolysés tel que CCl_3-CH=CH-$CH(OEt)_2$.

Nous avons été amené au cours de ce travail à décrire les aldéhydes iodo et bromopropioliques encore inconnus et à mettre au point une méthode de préparation des esters α-éthyléniques R-CH=CH-CO_2Et par une réaction de WITTIG directement applicable aux acétals dérivés d'aldéhydes trop instables pour être isolés.

I - CARACTERISTIQUES DE LA FORMOLYSE.

L'étude de la généralisation de la réaction

$$R\text{-}CH(OR')_2 + 2HCO_2H \longrightarrow RCHO + 2HCO_2R' + H_2O$$

à divers acétals nous a montré que :

1 - *La formolyse est une méthode d'application étendue.*

Elle a pu être appliquée avec succès à des acétals dérivés d'aldéhydes variés (type polyhalogénoacroléines, gras) ou de cétone α-aldéhyde et en particulier à des acétals difficilement hydrolysés tel que CCl_3-CH=CH-$CH(OEt)_2$ ou dérivés d'aldéhydes peu stables (α-acétyléniques et polyacétyléniques conjugués).

Nos essais sont résumés dans le tableau XXI : on peut y noter l'obtention de bons rendements.

2 - *La formolyse est plus rapide que l'hydrolyse.*

Par exemple :

- d'après DURAND (38) l'hydrolyse des acétals α-acétyléniques (comme C_6H_5-C≡C-$CH(OEt)_2$) nécessite un chauffage de 5 h sous azote de leur émulsion avec une solution aqueuse d'acide oxalique ;

- d'après LE COQ et LEVAS (65), la préparation de l'aldéhyde trichlorocrotonique ne donne des rendements acceptables (40 %) qu'après une agitation de 7 à 12 h de l'acétal avec une solution de H_2SO_4 2N.

3 - *La formolyse permet un isolement particulièrement facile de l'aldéhyde.*

Lorsque celui-ci est peu volatil, il suffit d'évaporer le formiate engendré, l'eau et l'excès d'acide formique ; dans les autres cas, l'aldéhyde est extrait par CCl_4 , $CHCl_3$ ou le pentane après dilution du mélange avec de l'eau ; on peut aussi isoler les aldéhydes solides par simple dilution et filtration.

TABLEAU XXI

Aldéhyde	Rdt (%)	Quantités acétal (g)	Quantités HCO_2H (cm^3)	Conditions opératoires
CBr_2=CH-CHO	58	5,8	5	10 min à 100°
CI_2=CH-CHO	91	3,8	5	15 min à température ord.
CI_2=CCl-CHO	91	8,3	10	10 min à température ord.
CCl_3-CH=CH-CHO	55	(a)	100	2 h. à température ord.
C_6H_5-$(CH_2)_3$-CHO	62	15,5	100	45 min à 90°
C_6H_5-CO-CHO (b)	52	1,8	2	10 min à 100°
Br-C≡C-CHO	67	2,1	2	10 min à 100°
I-C≡C-CHO	80	5,1	10	5 min à 100°
CCl_3-C≡C-CHO	51	17,0	180	4h30 à temp. ord. en atm. d'azote
C_6H_5-C≡C-CHO	88	41,5	110	1h. à 90° en atm. d'azote
C_6H_5-$(C≡C)_2$-CHO(*)	(c)	0,5	5	15 min à température ord.
p-Cl-C_6H_4-$(C≡C)_2$-CHO(*)	94	2,63	50	30 min à température ord.
p-Br-C_6H_4-$(C≡C)_2$-CHO(*)	93	1,00	15	15 min à température ord.
p-Me-C_6H_4-$(C≡C)_2$-CHO(*)	92	1,21	20	10 min à température ord.
p-NO_2-C_6H_4-$(C≡C)_2$-CHO(*)	94	0,69	20	10 min à 40°
n-Bu-$(C≡C)_2$-CHO(*)	(c)	1,57	10	30 min à température ord.
[C_6H_5-$(C≡C)_3$-CHO](*)	(c)	2,70	20	20 min à température ord.

(*) voir chapitre II.

(a) on a utilisé le mélange d'acétals CCl_3-CH=CH-CH$(OEt)_2$ et CCl_2=CH-CHBr-CH$(OEt)_2$ résultant de l'action de la potasse méthanolique sur 82g de CCl_3-CH_2-CHBr-CH$(OEt)_2$. Le rendement est calculé par rapport à cet acétal saturé.

(b) à partir de l'acétal C_6H_5-C$(OMe)_2$-CHO.

(c) la désacétalisation est pratiquement quantitative : on ne retrouve plus de trace de l'acétal en chromatographie sur couche mince.

4 - Cette méthode permet de passer d'un acétal R-CH(OEt)$_2$ à un ester R-CH=CH-CO$_2$Et sans isolement de l'aldéhyde formé.

Il suffit, après formolyse dans une quantité aussi faible que possible de HCOOH, d'ajouter un léger excès de phosphorane $(C_6H_5)_3P=CH-CO_2Et$, puis, après dilution du mélange par de l'alcool absolu, d'ajouter une quantité calculée de triéthylamine qui neutralise l'excès d'acide et régénère le phosphorane de son formiate.

Nous avons d'abord testé cette méthode en préparant, avec un rendement de 65 %, à partir de l'acétal de la trichloracroléine, l'ester $CCl_2=CCl-CH=CH-CO_2Et$ identique à celui obtenu par application de la réaction de REFORMATSKY à la trichloracroléine (66).

Cette application est particulièrement intéressante lorsque l'aldéhyde est très instable : c'est le cas, par exemple, de $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CHO$ qui n'est pas isolable de sa solution formique sans décarbonylation, mais que nous avons pu ainsi transformer en l'acide $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH=CH-CO_2H$ déjà préparé par une autre méthode (9) et dont la structure a pu être vérifiée par transformation en l'amide saturée correspondante.

II - APPLICATION DE LA FORMOLYSE DES ACETALS.

Cette technique ne présente évidemment un intérêt pratique que lorsque la synthèse du composé carbonylé passe par le stade acétal ; c'est le cas d'un certain nombre de méthodes classiques telles que :

a) L'action d'un alcoolate sur un dérivé gem-dihalogéné :

$$R\text{-}CHX_2 \xrightarrow{2R'ONa} R\text{-}CH(OR')_2$$

b) L'addition d'un alcool à un éther-oxyde ou à un acétate vinylique :

$$R\text{-}CH=CH\text{-}OR' \xrightarrow{R'OH} R\text{-}CH_2\text{-}CH(OR')_2$$

$$R\text{-}CH=CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{R'OH} R\text{-}CH_2\text{-}CH\begin{matrix}OR' \\ OCOCH_3\end{matrix} \xrightarrow{R'OH} R\text{-}CH_2\text{-}CH(OR')_2 + CH_3CO_2H$$

c) L'action d'un alcool sur une cétone α-éthylénique β-halogénée ou sur un éther α-chloré.

$$R\text{-}COCl + HC{\equiv}CH \xrightarrow{AlCl_3} R\text{-}CO\text{-}CH{=}CHCl \xrightarrow{R'OH} R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH(OR')_2$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH\langle^{Cl}_{OR'} \xrightarrow{R'OH} R\text{-}CH_2\text{-}CH(OR')_2$$

d) La synthèse organomagnésienne.

$$RMgX + HC(OEt)_3 \longrightarrow R\text{-}CH(OEt)_2 + X\text{-}Mg\text{-}OEt$$

$$RMgX + Cl\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow[THF]{Cu_2Cl_2} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 + MgXCl$$

$$RBr + Br\text{-}Mg\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow[THF]{Cu_2Cl_2} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 + MgBr_2$$

e) La condensation d'acétals ω-halogénés avec des nitriles substitués sodés ou lithiés.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\rangle C(Na)\text{-}CN + Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OEt)_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\rangle C(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OEt)_2)\text{-}CN$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\rangle C(Li \text{ ou } Na)\text{-}CN + Br\text{-}CH_2\text{-}CH(OEt)_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\rangle C(CH_2\text{-}CH(OEt)_2)\text{-}CN$$

f) Le couplage entre un acétylénique vrai et un bromo-1 acétylénique en présence d'ions cuivreux.

$$\left.\begin{matrix} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Br + HC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 \\ R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + BrC{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2 \end{matrix}\right\} \xrightarrow{Cu^+} R\text{-}(C{\equiv}C)_2\text{-}CH(OEt)_2$$

g) La préparation d'un acétal éthylénique ou acétylénique par déshydrohalogénation d'un acétal halogéné.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{KOH} R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(OEt)_2$$

$$R\text{-}CHX\text{-}CHX\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{KOH} R\text{-}CH{=}CX\text{-}CH(OEt)_2 \xrightarrow{KOH} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$$

Ces diverses méthodes ont été mises en oeuvre en utilisant les modes opératoires de la littérature pour préparer :

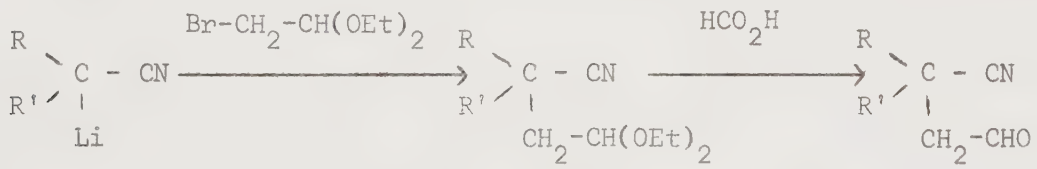
- par la méthode a : C_6H_5-$C(OMe)_2$-CHO ;
- par la méthode d : C_6H_5-C≡C-$CH(OEt)_2$ et C_6H_5-$(CH_2)_3$-$CH(OEt)_2$ [avec $HC(OEt)_3$] ;
- par la méthode g : CCl_3-CH=CH-$CH(OEt)_2$, CCl_3-C≡C-$CH(OEt)_2$ et X-C≡C-$CH(OEt)_2$ (X=I, Br).

Pour éprouver la généralité de la formolyse des acétals, nous avons également étudié l'action de HCO_2H sur des acétals préparés par action de l'orthoformiate d'éthyle sur des aldéhydes relativement peu stables tels que CI_2=CH-CHO, CI_2=CCl-CHO et CBr_2=CH-CHO.

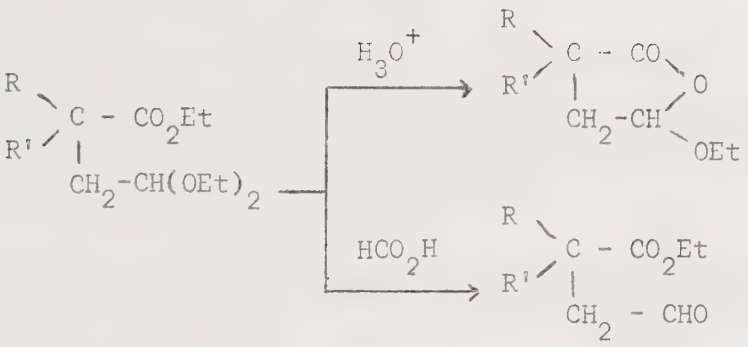
Remarque : Depuis la publication de nos travaux (22), signalons que la formolyse a été appliquée avec succès à des acétals d'aldéhydes et de cétones variés, notamment lors de la synthèse de la phényl-2 dichloro-3,3 acroléine (67):

$$C_6H_5\text{-CO-CH(OEt)}_2 \xrightarrow{(C_6H_5)_3\,P=CCl_2} CCl_2\text{=C}(C_6H_5)\text{-CH(OEt)}_2 \xrightarrow{HCO_2H} CCl_2\text{=C}(C_6H_5)\text{-CHO}$$

et de la synthèse de nitriles aldéhydes succiniques (68) :



Elle a été également appliquée à un ester-acétal succinique, la sélectivité de la formolyse s'étant montrée dans ce cas particulièrement intéressante : elle a permis à des ABBAYES (69) de décrire le premier aldéhyde-ester succinique, l'hydrolyse classique d'un ester-acétal de ce type menant exclusivement à une alcoxylactone.



III - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES.

- *Acétal trichlorocrotonique (70) : CCl_3-CH=CH-CH(OEt)$_2$*

La condensation de CCl_3Br avec l'acétal de l'acroléine en présence d'azodiisobutyronitrile conduit à un composé tétrahalogéné qui, après déshydrohalogénation par la potasse méthanolique à chaud, donne un mélange d'acétals éthyléniques trichloré et dichlorobromé :

$$CCl_3Br + CH_2=CH-CH(OEt)_2 \longrightarrow CCl_3-CH_2-CHBr-CH(OEt)_2$$

$$\xrightarrow{KOH} \begin{cases} CCl_3-CH=CH-CH(OEt)_2 & (70\%) \\ + \\ CCl_2=CH-CHBr-CH(OEt)_2 & (30\%) \end{cases}$$

De ce mélange qui a été directement utilisé pour préparer l'aldéhyde trichlorocrotonique, seul le premier est transformé en aldéhyde : à la température ordinaire, l'acétal dichlorobromé est intégralement récupéré après traitement par HCO_2H.

- *Acétal trichlorotétrolique (71) : CCl_3-C≡C-CH(OEt)$_2$.*

La bromation à l'obscurité de CCl_3-CH=CH-CHO conduit au produit d'addition trichlorodibromé correspondant qui est transformé en aldéhyde CCl_3-CH=CBr-CHO par l'acétate de potassium. Après acétalisation de ce composé par l'orthoformiate d'éthyle, l'action de la potasse méthanolique conduit à un mélange d'acétals acétylénique et allénique.

$$CCl_3-CH=CH-CHO \xrightarrow{Br_2} CCl_3-CHBr-CHBr-CHO \xrightarrow{AcOK} CCl_3-CH=CBr-CHO$$

$$\xrightarrow{CH(OEt)_3} CCl_3-CH=CBr-CH(OEt)_2 \xrightarrow{KOH} \begin{cases} CCl_3-C\equiv C-CH(OEt)_2 \\ + \\ CCl_2=C=CBr-CH(OEt)_2 \end{cases}$$

C'est ce mélange d'acétals qui est traité par HCO_2H pour préparer CCl_3-C≡C-CHO ; dans ces conditions on ne retrouve plus de trace du composé allénique.

- *Acétal méthylique du phénylglyoxal : C_6H_5-C(OMe)$_2$-CHO*

La chloration à 55° de l'acétophénone conduit à une cétone gem-dihalogénée qui, traitée par le méthylate de sodium donne l'acétal méthylique du phénylglyoxal (72) :

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5\text{-}CO\text{-}CHCl_2 \xrightarrow{MeONa} C_6H_5\text{-}C(OMe)_2\text{-}CHO$$

- *Acétal éthylique du phénylpropynal : C_6H_5-C≡C-CH(OEt)$_2$*

Nous avons utilisé le mode opératoire proposé par MOUREU et DELANGE (73) :

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + EtMgBr \longrightarrow C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}MgBr + C_2H_6$$

$$\xrightarrow{HC(OEt)_3} \quad C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH(OEt)_2$$

- *Acétal éthylique du phényl-4 butanal : C_6H_5-(CH$_2$)$_3$-CH(OEt)$_2$*

Nous avons repris la préparation proposée par DURAND (76) : synthèse magnésienne à partir du bromo-1 phényl-3 propane.

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}MgBr + HC(OEt)_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OEt)_2$$

- *Acétals d'halogénoacroléines et halogénopropargyliques : CX_2=CH-CH(OEt)$_2$ XC≡C-CH(OEt)$_2$ (X=I et Br) et CI_2=CCl-CH(OEt)$_2$*

Nous en avons décrit les préparations au premier chapitre ; l'acétal de la β,β-diiodo α-chloroacroléine a été préparé par action sur l'aldéhyde de l'orthoformiate d'éthyle.

IV - ALDEHYDES IODO et BROMOPROPIOLIQUES.

Ces deux aldéhydes étaient encore inconnus. Ils sont beaucoup plus facilement obtenus par formolyse de l'acétal correspondant que par hydrolyse sulfurique.

Ce sont des solides blancs, peu stables, lacrymogènes, dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde propiolique.

Leur structure a été confirmée par transformation en dinitro-2,4 phénylhydrazones et par oxydation chromique en acides halogénopropioliques déjà décrits :

$$X\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO \xrightarrow{CrO_3} X\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO_2H$$

X=I : litt (74) F = 142°, trouvé F = 140-141°

X=Br : litt (75) F = 84-86°, trouvé F = 84-87°

Signalons que l'action de la soude sur le bromopropynal donne lieu, comme attendu, à un dégagement de bromacétylène inflammable à l'air :

$$Br\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHO + NaOH \longrightarrow Br\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + HCO_2Na$$

Spectres infrarouges de X-C≡C-CHO (X=I et Br).

Ils sont remarquablement simples, ν en cm^{-1}, échantillons en solution dans CCl_4 :

attribution	CH(CHO)	C≡C	C=O	déf CHO	autre bande forte
X = I	2853 et 2733	2156	1666	1382	1008
X = Br	2852 et 2733	2187	1676	1385	1032

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES ACETALS

1. C_6H_5-C≡C-CH(OEt)$_2$

On ajoute en une demi-heure, sous bonne agitation, 25,5g de phénylacétylène fraîchement distillé à une solution bouillante de bromure d'éthylmagnésium préparée à partir de 8g de magnésium, 28g de EtBr et 150 cm^3 d'éther. Le dégagement d'éthane, assez violent au début, se calme en fin d'addition ; on chauffe alors à reflux durant 6h. Après refroidissement, on ajoute rapidement 38,5g (théorie 35,5g) d'orthoformiate d'éthyle fraîchement distillé puis, en maintenant l'agitation, chauffe à reflux pendant 9h.

La solution éthérée refroidie est décomposée par agitation avec un litre d'eau glacée acidifiée par CH_3CO_2H. Après décantation puis extraction à l'éther on lave à l'eau la solution éthérée puis sèche sur Na_2SO_4. L'huile brune obtenue après élimination de l'éther est distillée sous pression réduite. On obtient 41,7g (Rdt 81%) d'un liquide incolore E_{13} = 141-142°, $n_D^{21,2}$ = 1,5177 ; litt. (38) E_{19} = 153-156°, n_D^{16} = 1,520.

2. C_6H_5-$(CH_2)_3$-CH(OEt)$_2$

A une solution bien agitée de C_6H_5-$(CH_2)_3$-MgBr préparée à partir de 22,5g de C_6H_5-$(CH_2)_3$Br, 2,76g de magnésium et 100 cm^3 d'éther, on ajoute 19g d'orthoformiate d'éthyle fraîchement distillé. Après 2h à reflux, dilution par 50 cm^3 de benzène anhydre, distillation de 50 cm^3 de mélange éther-benzène bouillant à 44-46°, le milieu réactionnel est chauffé à 80-90° pendant 4h.

Après hydrolyse par une solution saturée de NH_4Cl, décantation, extraction à l'éther et séchage sur Na_2SO_4, le résidu obtenu après élimination des solvants puis de l'excès d'orthoformiate d'éthyle est distillé.

Rdt 16,6g (66%) de liquide incolore, $E_{0,3}$ = 94-97° ; n_D^{27} = 1,4774 ; litt. (76) $E_{0,1}$ = 82-83° ; n_D^{20} = 1,4775.

3. C_6H_5-C(OMe)$_2$-CHO.

Cette préparation effectuée par C. RAULET a été récemment décrite dans sa thèse (72).

4. CCl_3-CH=CH-CH(OEt)$_2$ et CCl_3-C≡C-CH(OEt)$_2$

Ces préparations, effectuées par A. LE COQ, ont été récemment décrites dans sa thèse (70 et 71).

5. CI_2=CCl-CH(OEt)$_2$

On chauffe à reflux pendant 1h 31,6g (0,1 mole) de β,β-diiodo-α-chloro acroléine dans 125 cm^3 d'alcool anhydre avec 29,6g (0,2 mole) d'orthoformiate d'éthyle en présence de 0,1g de chlorure d'ammonium. Le formiate d'éthyle, l'alcool et l'excès d'orthoformiate d'éthyle sont distillés puis l'aldéhyde non transformé est éliminé par extraction du résidu dilué d'éther avec une solution aqueuse de métabisulfite de sodium. Par distillation, on isole 21g (51%) de liquide jaune à odeur de sureau, sensible à l'humidité et à la lumière (brunissement), $E_{1,5}$ = 129° ; $n_D^{15,5}$ = 1,5919, $d_4^{15,5}$ = 2,064.
Analyse : I% tr. 61,19, th. 60,96 ; Cl% tr. 8,50, th. 8,53.
Spectre infrarouge : $\nu_{C=C}$ 1563 cm^{-1} (fine et intense).

FORMOLYSE D'ACETALS

Le tableau XXIIprécise le procédé d'isolement utilisé et les caractéristiques de l'aldéhyde obtenu.

TABLEAU XXII

R-	Isolement	Caractéristiques de l'aldéhyde (trouvées et littérature)
$CI_2=CCl-$	Dilution et filtration	F=73-76° (12) $F(HCO_2H)$=75,5-76°5
$CI_2=CH-$	Dilution et filtration	F=81,5-83° (12) $F(HCO_2H)$=82,5-83°5
$CBr_2=CH-$	Distillation	E_{15}=67-67°5 (13) $E_{17,5}$=70-70°5
C_6H_5-CO-	Distillation	E_2=60-61° (77) E_{25}=95-97° transformé en hydrate F=80-83° (77) F=73 à 91°
$C_6H_5-C\equiv C-$	Dilution à l'eau Extraction au $CHCl_3$ Distillation en présence d'hydroquinone	E_{13}=104,5-105° n_D^{20}=1,6055 (38) E_{17}=114-117° n_D^{20}=1,604
$C_6H_5-(CH_2)_3-$	Dilution à l'eau Extraction au $CHCl_3$ Distillation	$E_{1,2}$=76-79° $n_D^{27,5}$=1,512 dinitro-2,4 phényl hydrazone : F(EtOH)=117-119°(76) F=114°
$CCl_3-CH=CH-$	Dilution à l'eau Extraction au CCl_4 Distillation	E_{15}=73-75° (70) idem.
$CCl_3-C\equiv C-$	Dilution à l'eau Extraction au pentane Distillation sous azote	E_{10}=52-53° (71) idem.

TRANSFORMATION DE L'ACETAL DE LA TRICHLORACROLEINE

EN TRICHLORO-4,5,5 PENTADIENE-2,4 OATE D'ETHYLE.(E).

$$CCl_2{=}CCl\text{-}CH(OEt)_2 \longrightarrow CCl_2{=}CCl\text{-}CH{=}CH\text{-}CO_2Et$$

On chauffe à reflux pendant 20 minutes 5,84g d'acétal (0,025 mole) et 5 cm^3 d'acide formique (0,1325 mole). Après refroidissement à température ordinaire, on ajoute 9,6g de $(C_6H_5)_3P{=}CH\text{-}CO_2Et$ finement broyé (0,028 mole), la température s'élève à 60°. Après refroidissement à 10° et dilution par 25 cm^3 d'alcool absolu, on ajoute goutte à goutte et en agitant, 8,2g de triéthylamine, (théorie : 8,35g ou $8{,}25.10^{-2}$ mole) en maintenant la température au-dessous de 20°. Après une demi-heure, la solution jaune obtenue est versée dans l'eau puis extraite deux fois à l'éther ; on lave à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 puis évapore l'éther. Le solide brut obtenu, constitué de $(C_6H_5)_3PO$ solide imprégné d'ester liquide, est extrait par de l'hexane à 4 reprises en triturant bien le solide dans le solvant : l'ester passe en solution alors que l'oxyde de triphénylphosphine est très peu soluble. On obtient 5,4g d'oxyde insoluble (théorie : 6,95g).

La couche hexanique est refroidie pour précipiter l'oxyde de triphénylphosphine passé en solution puis l'hexane est évaporé. Rdt 3,69g (65%) de $CCl_2{=}CCl\text{-}CH{=}CH\text{-}CO_2Et$ liquide incolore, $E_{0,8}$ = 82-84°. Le spectre infrarouge de cet ester est bien identique à celui de l'ester obtenu par POCHAT (66) par application de la réaction de REFORMATSKY à la trichloracroléine.

TRANSFORMATION DE L'ACETAL DU PHENYL-5 PENTADIYNE-2,4 AL EN ACIDE PHENYL-7 HEPTENE-2 DIYNE-4,6 OIQUE- (E)

$$C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2 \longrightarrow C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH=CH-CO_2H$$

On abandonne pendant 10 minutes à température ambiante 2,28g d'acétal (0,01 mole) et 5 cm^3 d'acide formique pur (0,1325mole).

En opérant comme précédemment (mais à une température inférieure à 15°) et en utilisant 3,8g de triphénylcarbéthoxyméthylènephosphorane (0,011 mole) et 11,3g de triéthylamine (0,113 mole), on obtient, après extraction à l'hexane 1,98g d'ester brut.

On abandonne pendant 1h à température ambiante la totalité de l'ester dissous dans 20 cm^3 de potasse méthanolique 5N et 10 cm^3 d'eau. Après dilution, extraction à l'éther et acidification par HCl dilué, on obtient 0,8g (Rdt 41 % par rapport à l'acétal) d'acide F = 175-177° qu'on recristallise dans le benzène. Rdt 0,45g (23%), F = 179,5-181°5, litt. (9) F (alcool dilué) = 180°.

P.M. par alcalimétrie : th. 196, tr. 196.

Spectre infrarouge : échantillon solide en suspension dans le nujol.

en cm^{-1} : $\nu_{C\equiv C}$ 2200 et ép. 2217 m ; $\nu_{C=O}$ 1700 et ép. 1690 TF ; $\nu_{C=C}$ 1606 TF ; $\nu_{CH=CH\ trans}$ 972 mf.

L'hydrogénation de cet acide (Ni Raney) puis l'action du chlorure de thionyle et de l'ammoniaque concentrée conduisent à la phényl-7 heptanamide, F (éther-éther de pétrole) = 88-89°5, litt. (78) F (même solvant) = 89°.

ALDEHYDES HALOGENOPROPIOLIQUES

IC≡C-CHO

On chauffe pendant 5 minutes à 100° une solution de 5,12g d'acétal de l'iodo-3 propynal (0,02 mole) dans 10 cm^3 de HCO_2H puis précipite l'aldéhyde par dilution. Après filtration, dissolution du précipité dans de l'éther

et séchage sur Na_2SO_4, on obtient 1,4g de solide brun rose F = 67-69°. Du filtrat, on peut encore isoler après extraction par un mélange CCl_4-éther (3:1) 1,5g de cristaux bruns. F = 64-67°. Rendement global 80%. L'aldéhyde brut est purifié par sublimation dans un vide de 17 mm ; solide blanc lacrymogène F = 70-71°.

Analyse : I% th. 70,53, tr. 70,20.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F(C_6H_6) = 158-159°.

Analyse : I% th. 35,26, tr. 34,82.

BrC≡C-CHO

On chauffe pendant 10 minutes vers 100° 2,07g d'acétal (0,01 mole) et 2 cm^3 HCO_2H. Après refroidissement dans un bain d'eau glacée et dilution par 15 cm^3 d'eau, on décante, extrait la phase aqueuse deux fois par un mélange 20 cm^3 pentane-5 cm^3 éther, lave à l'eau (10 cm^3) et sèche sur Na_2SO_4. Rdt 0,9g (67%) de BrC≡C-CHO qui cristallise par refroidissement (très lacrymogène) et qu'on purifie par sublimation - Sodide blanc instable, F = 35°, E_{75} = 60-62°.

Analyse : Br% th. 60,15, tr. 58,58.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F(CCl_4) = 140-141°.

Analyse : Br% th. 25,56, tr. 25,00.

ACIDES IODO ET BROMOPROPIOLIQUES

On a oxydé les aldéhydes correspondants par une solution sulfurique de CrO_3 préparée à partir de 8g de CrO_3, 7 cm^3 H_2SO_4 concentré et 25 cm^3 d'eau.

Oxydation de l'iodopropynal.

A une solution agitée de 1,69g de IC≡C-CHO (0,0094 mole) dans 40 cm^3 d'acétone refroidie à 0°, on ajoute goutte à goutte 2,35 cm^3 de solution sulfochromique. Après dilution par de l'eau, extraction à l'éther, on lave à l'eau et sèche sur Na_2SO_4. On obtient par évaporation de l'éther et rinçage des cristaux par CCl_4 0,6g (33%) d'acide F = 140-141° ; litt. (74) F = 142°.

P.M. par alcalimétrie, th. 196, tr. 198.

Oxydation du bromopropynal.

A une solution refroidie à 0° de 0,7g de BrC≡C-CHO (0,00525 mole) dans 10 cm^3 d'acétone, on ajoute goutte à goutte et en agitant, 1,45 cm^3 de solution sulfochromique. Après dilution par l'eau, extraction à l'éther, le traitement habituel par le carbonate de sodium permet d'obtenir 0,4g (55%) d'acide. F(éther de pétrole) = 84-87° ; litt. (75) F (éther de pétrole) = 84-86°.

P.M. par alcalimétrie, th. 149, tr. 150.

RESUME

Notre travail apporte une nouvelle contribution à l'étude de la synthèse et des propriétés d'un type d'aldéhydes encore mal connus, les aldéhydes polyacétyléniques conjugués de formule générale

$$R-(C\equiv C)_n-CHO \quad \text{avec} \quad n = 2 \text{ ou } 3$$

Au cours de ces recherches, nous avons été amené en particulier à décrire :

1° une nouvelle méthode générale de transformation des acétals en aldéhydes particulièrement simple et d'application étendue ,

2° une curieuse réaction de décarbonylation constituant une voie d'accès aux aldéhydes polyinsaturés du type

$$R-(C\equiv C)_{n-1}-CH=\underset{\displaystyle CHO}{C}-(C\equiv C)_n-R$$

3° un nouveau mode de préparation de γ-hydroxy α-pyrones à partir d'acides diacétyléniques conjugués.

I - Synthèse d'acétals polyacétyléniques.

Dans une étude préliminaire, nous avons comparé deux voies d'accès à ces composés par couplage selon CADIOT et CHODKIEWICZ

$$\text{(A)} \quad R-(C\equiv C)_n-H + Br-(C\equiv C)_m-CH(OEt)_2 \longrightarrow R-(C\equiv C)_{n+m}-CH(OEt)_2$$

$$\text{(B)} \quad R-(C\equiv C)_n-Br + H-(C\equiv C)_m-CH(OEt)_2 \longrightarrow R-(C\equiv C)_{n+m}-CH(OEt)_2$$

C'est la méthode (B) qui a donné les meilleurs résultats et elle fut ensuite appliquée à la préparation de sept acétals diacétyléniques :

R = C_6H_5 (rdt 71%), *p*-Cl-C_6H_4 (62%), *p*-Br-C_6H_4 (55%), *p*-Me-C_6H_4 (70%), *p*-NO_2-C_6H_4 (30%), *n*-Bu (81%), MeC(OH)Et (79%).

et d'un acétal triacétylénique R = C_6H_5 (76,5%).

II - Préparation et propriétés des aldéhydes polyacétyléniques.

Ces aldéhydes, préparés par formolyse des acétals correspondants, sont peu stables. La vitesse de décomposition dépend de la nature du radical R et de la valeur de n : les aldéhydes diacétyléniques R = *p*-X-C_6H_4 (X = NO_2, Cl, Br, Me) ne se décomposent rapidement que par chauffage et peuvent être commodément étudiés ; par contre, les aldéhydes R = *n*-Bu ou C_6H_5 se décomposent spontanément à la température ordinaire (décomposition au bout de deux jours et d'une heure respectivement). La décomposition de l'aldéhyde triacétylénique R = C_6H_5 est trop rapide pour qu'on puisse le mettre en évidence.

Nous avons pu montrer que ce mode général de décomposition des aldéhydes polyacétyléniques conjugués menait à des composés polyinsaturés bien définis résultant d'une réaction inattendue de duplication avec dégagement d'oxyde de carbone.

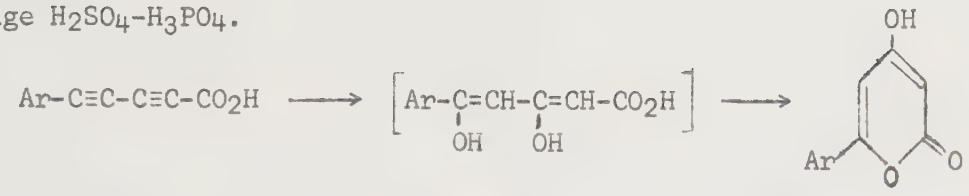
$$2\ \ R\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}CHO \longrightarrow CO + R\text{-}(C{\equiv}C)_{n-1}\text{-}CH{=}C(CHO)\text{-}(C{\equiv}C)_n\text{-}R$$

La structure des produits de duplication a été établie par voie chimique et spectroscopique.

III - Hydratation d'acides diacétyléniques en γ-hydroxy α-pyrones.

Au cours de l'étude des acides aryldiacétyléniques conjugués obtenus par oxydation des aldéhydes correspondants ou préparés, pour comparaison, à partir de l'acide propiolique, nous avons pu mettre en évidence une facile transformation, avec d'excellents rendements, des acides arylés en hydroxypyrones par simple action de l'acide sulfurique concentré ou d'un

mélange H_2SO_4-H_3PO_4.



IV - Formolyse d'acétals.

Ayant préparé avec de bons rendements les aldéhydes polyacétyléniques conjugués par simple dissolution de leurs acétals dans HCO_2H, nous avons été amené à étudier les possibilités d'extension de cette méthode remarquablement simple.

L'étude de la formolyse d'acétals variés nous a montré que cette technique pouvait dans tous les cas se substituer très avantageusement à l'hydrolyse classique, notamment dans le cas des acétals difficilement hydrolysables ou dérivés d'aldéhydes peu stables.

Conjuguée à la réaction de WITTIG, la formolyse permet d'éviter l'isolement de l'aldéhyde lors de la transformation d'un acétal en ester $R-CH=CH-CO_2Et$: il suffit, après action d'une quantité aussi faible que possible d'acide formique, d'ajouter le phosphorane $(C_6H_5)_3P=CH-CO_2Et$ puis une quantité calculée de triéthylamine. Cette technique présente un intérêt certain lorsque l'aldéhyde est très instable : nous avons pu ainsi préparer l'acide $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH=CH-CO_2H$ avec un rendement de 41% par rapport à l'acétal $C_6H_5-(C\equiv C)_2-CH(OEt)_2$.

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - P. CADIOT et W. CHODKIEWICZ, *C.R. Acad. Sci.*, 1956, 241, p. 1055.
W. CHODKIEWICK, *Ann. Chim.*, 1957, (13) 2, p. 819 à 869.

2 - R.A. RAPHAEL, E.C. TAYLOR, H. WYNBERG, *Advances in Organic Chemistry, Methods and Results.*, Interscience Publishers, New-York, Londres, 1963, vol. IV, p. 254.

3 - F. BOHLMANN, *Ber.*, 1953, 86, p. 657.

4 - B.P. GUSEV et V.F. KUCHEROV, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. chem. Sci.*, 1965, (5), p. 824.

5 - J. NORMANT, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 1895.

6 - J. GRARD, *Ann. Chim.*, 1930, (13), p. 340.

7 - F. BOHLMANN, W. VON KAP-HERR, C. RYBAK et J. REPPLINGER, *Ber.*, 1965, 98, p. 1736.

8 - F. BOHLMANN et H. BORNOWSKI, *Ber.*, 1961, 94, p. 3189.

9 - S. PREVOST, J. MEIER, P. CADIOT, A. WILLEMART et W. CHODKIEWICZ, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 2171.

10 - J.C. SHEEHAN et C.A. ROBINSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, 71, p. 1437.

11 - J.P. WARD et D.A. VAN DORP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1967, 86, p. 545.

12 - E. et M. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1802.

13 - C. RAULET et M. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 2151.

14 - L.I. ZAKHARKIN, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1955, 105, p. 95.

15 - C. DUFRAISSE et R. DEQUESNES, *Bull. Soc. chim.*, 1931, p. 1880.

16 - J. ROBIN, *Ann. Chim.*, 1931, (16) 10, p. 421.

17 - *Organic Syntheses*, collective Volume I, 2nd Edition, J. Wiley and Sons, Inc. New-York, 1958, p. 109.

18 - C.L. MULLER et V.B. DREWSEN, *Ann. Chem.*, 212, p. 154.

19 - ISSEI IWAI et YASUO YURA, *"Takamine Kenkyusho Nempo"*, 10, p. 30, *Chem. Abstr.* 1961, 55, p. 4400.

20 - C.J. WILSON et H.H. WENZKE, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, p. 2025.

21 - R.F. CURTIS et J.A. TAYLOR, *Tetrahedron Letters*, 1968, 25, p. 2919.

22 - A. GORGUES et E. LEVAS, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 772.
A. GORGUES et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1968, 266, p. 41.

23 - G. POULAIN, *Thèse Rennes*, 1963, p. 52.

24 - F. BOHLMANN, W. SUCROW et J. QUECK, *Ber.*, 1964, 97, p. 2586.

25 - M.K. BLACK, D.H.S. HORN et B.C.L. WEEDON, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 1707.

26 - J.B. ARMITAGE, L.L. COOK, N. ENTWISTLE, E.R.H. JONES et M.C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1998.

27 - J.P. WARD et D.A. VAN DORP, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1966, 85, p. 117.

28 - T.H. VAUGHN et J.A. NIEUWLAND, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, p. 1207.

29 - J.V. NEF, *Ann. Chem.*, 308, p.299.

30 - M. REIMER et E. TOBIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, 63, p. 2490.

31 - A.M. SLADKOV, L. YU UKHIM et G.N. GORSHKOVA, *Zh. organ. Khim.*, 1965, I (3) p. 415, *Chem. Abstr.*, 1965, 63, p. 1718.

32 - F. STRAUSS, L. KOLLEK et W. HEYN, *Ber.*, 1930, 63, p. 1863.

33 - W. WOLF et F. KOWITZ, *Ann. Chem.*, 1960, 638, p. 33.

34 - Yu.S. ZAL'KIND et B.M. FUNDYLER, *Zh. obshch. Khim.*, 1939, 9, p. 1725. *Chem. Abstr.*, 1940, 34, p. 3719.

35 - E.R.H. JONES, H.H. LEE et M.C. WHITING, *J. chem. Soc.*, 1960, p. 3483.

36 - E.R.H. JONES, L. SKATTEBOL et M.C. WHITING, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 1054.

37 - F. BOHLMANN et H. SINN, *Ber.*, 1955, 88, p. 1869.

38 - M.H. DURAND, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 2391.

39 - L. CLAISEN, *Ber.*, 1898, 31, p. 1021.

40 - R. KUHN et K. SCHOLLER, *Ber.*, 1954, 87, p. 598.

41 - W. OTTING, *Ber.*, 1954, 87, p. 611.

42 - R. KUHN et H. FISCHER, *Ber.*, 1959, 92, p. 1851.

43 - R. KUHN et D. BLUM, *Ber.*, 1959, 92, p. 1491.

44 - W. RIED et G. DANKERT, *Ber.*, 1959, 92, p. 1228.

45 - H.J. BESTMANN et H. SCHULZ, *Ber.*, 1962, 95, p. 2921.

46 - C. FAYAT, *Thèse Rennes* 1969, p. 60

47 - Communication personnelle de C. FAYAT, à paraître au *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 34.

48 - R.K. BENTLEY, U. GRAF, Sir E.R.H. JONES, R.A.M. ROSS, V. THALLER et R.A. VERE HODGE, *J. chem. Soc.*, 1969, p. 683.

49 - A. GORGUES et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, 268, p. 1905.

50 - R.A. RAPHAEL, *Acetylenic Compounds in Organic Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955, p. 40.

51 - M. MIOCQUE, NGUYEN MAN HUNG et VO QUANG YEN, *Ann. Chim.*, 1963, p. 157.

52 - E. WINTERFELDT, *Chemistry of Acetylenes*, Ed. H.G. VIEHE, Marcel Dekker Inc., New-York, 1969, p. 267.

53 - E.H. RODD, *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol III, Part A, Elsevier Publ. Company, Amsterdam - Houston - London - New York, 1954, p. 537.

54 - M.A. MKRYAN et N.A. PAPAZYAN, *Dokl. Akad. Nauk* Armyan, SSR, 1953, 16, n° 4, p. 103 d'après (55) p. 799.

55 - VO QUANG YEN, *Ann. Chim.*, 1962, p. 802.

56 - I.I. NAZAROVA, B.P. GUSEV et V.F. KUCHEROV, *Bull. Acad. Sc. USSR, Div. chem. Sci.*, 1961, p. 1521.

57 - C.R. HAUSER et T.M. HARRIS, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, p. 6360.

58 - C.R. HAUSER, F.W. SWAMER et B.I. RINGLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, 70, p. 4023.

59 - R. FITTIG et T. HOFFMANN, *Ann. Chem.*, 283, p. 308 et 315.

60 - E. ZIEGLER et H. JUNEK, *Monatsch. Chem.*, 1958, 89, p. 323.

61 - F. ARNDT, B. EISTERT, H. SCHOLZ et E. ARON, *Ber.*, 1936, 69, p. 2373.

62 - H. RUPE, *Ann. Chem.*, 369, p. 341.

63 - D. HERBST, W.B. MORS, O.R. GOTTLIEB et C. DJERASSI, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, 81, p. 2427.

64 - S.B. LIPPINCOTT, *Brevet américain*, n° 2.423.783, 1947.

65 - A. LE COQ et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1964, 258, p. 4085.

66 - F. POCHAT, A. LE COQ et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, 262, p. 136.

67 - C. RAULET et E. LEVAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, 270, p. 1467.

68 - F. SALMON-LEGAGNEUR et H. des ABBAYES, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, 265, p. 128

69 - H. des ABBAYES, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 3671.

70 - A. LE COQ, *Ann. Chim.*, 1968, p. 522.

71 - A. LE COQ, *Ann. Chim.*, 1968, p. 539.

72 - C. RAULET, *Thèse Rennes*, 1970, p. 54 et 55.

73 - C. MOUREU et R. DELANGE, *C.R. Acad. Sci.*, 1904, 138, p. 1339.

74 - J.V. NEF, *Ann. Chem.*, 1899, 308, p. 264.

75 - F. STRAUSS, *Ber.*, 1930, 63, p. 1868.

76 - M.H. DURAND, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 2401.

77 - *Synthèses organiques*, trad. fr., Masson Ed., vol II, 1949, p. 462.

78 - V. BRAUN, *Ber*, 1911, 44, p. 2870.

VU
Le Président de la Thèse

E. LEVAS

VU
Le Directeur de Thèse

E. LEVAS

Vu et approuvé
Rennes, le 5 FEV. 1971
Le Directeur de l'U.E.R.
de Structure et Propriétés de la Matière

D. GRANDJEAN

Vu et Permis d'imprimer N° 61 A
Rennes, le 10 FEV. 1971

Pour le Président de l'Université de Rennes
Le Président de l'Assemblée Constitutive

J. LE BOURVA